



**Margarida Isabel Ferreira Pinto**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Definição de Método expedito para  
determinação do PCI de CDR's a partir de  
análises complementares**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Dr. Gonçalo Jorge Ménagé Melo, AVE SA

Co-orientador: Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Eusébio

Arguente: Eng.º Sandro Miguel Marrucho da Conceição

Vogal: Dr. Gonçalo Jorge Ménagé Melo



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2017**



**Margarida Isabel Ferreira Pinto**

**Definição de Método expedito para determinação do PCI de  
CDR's a partir de análises complementares**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

**Orientador:** Dr. Gonçalo Jorge Ménagé Melo, AVE SA

**Co-orientador:** Prof. Doutor José Paulo Barbosa Mota, FCT-UNL



**Setembro 2017**



Copyright © Margarida Isabel Ferreira Pinto, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **Agradecimentos**

O espaço limitado desta secção de agradecimentos não me permite agradecer, como devia, a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para o cumprimento dos meus objetivos e realização de mais uma etapa da minha formação académica. Assim, em poucas palavras, o meu muito obrigada:

Ao Eng.º Sandro Conceição por me ter despertado interesse nesta importante área industrial e me ter facultado a oportunidade de experienciar e conhecer uma alternativa sustentável para os resíduos, enriquecendo deste modo a minha formação académica.

Ao diretor geral da AVE, Eng.º Marco Marta e ao Dr. Gonçalo Melo pela orientação, disponibilidade, atenção e colaboração prestada, estimulando sempre o meu desejo de querer saber mais e a vontade constante de fazer melhor.

Aos colegas de laboratório, Eng.ª Gabriella Caldeira e Renato Cabrita pela amizade, companheirismo, ótima colaboração e excelente ambiente de trabalho. Todos estes fatores proporcionaram dias agradáveis e sempre encarados com motivação.

À D. Fernanda e aos trabalhadores da Secil Prebetão pelo carinho, amizade e boa disposição.

Ao Youry Fernandes pela sua prontidão, simpatia e boa disposição com que me recebia na recolha diária de resíduos.

Ao Prof. Dr. José Paulo Mota pela ajuda, paciência, apoio e orientação prestada ao longo desta dissertação.

Ao Prof. Mário Eusébio pelo sentido crítico, à prof. Gracinda Guerreiro pelos esclarecimentos prestados e ao Prof. Paulo Infante pela ajuda e apoio nos momentos de maior aflição.

A todos os meus amigos e colegas pela paciência, atenção, partilha, força e estímulo nas alturas de desânimo, tornando esta jornada mais agradável.

À minha família, em especial aos meus pais, ao meu irmão e à minha avó, um enorme obrigada por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço. Com o término desta etapa espero, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio incondicional, empenho e dedicação que, constantemente, me prestaram. A eles, dedico todo este trabalho por fazerem de mim a pessoa que hoje sou.

**A todos Muito Obrigada! ☺**





## Resumo

A recuperação energética de combustíveis derivados de resíduos (CDR), cuja reutilização ou reciclagem não é possível, é uma opção sustentável efetuada pelas cimenteiras, alternativa à sua deposição em aterro. Estes resíduos, por possuírem um considerável poder calorífico, serem abundantes e com custo inferior aos combustíveis fósseis, são utilizados nas cimenteiras em substituição parcial dos mesmos.

A presente dissertação visa o estudo de um método expedito que determine o poder calorífico inferior (PCI) do CDR, por esta ser a característica que melhor retrata a sua capacidade como combustível. Assim, foi elaborado um estudo estatístico à base de dados dos parâmetros de qualidade dos diferentes produtores de CDR para que, através de regressões lineares, possa ser facultada uma estimativa da qualidade do CDR, em tempo real. Nas regressões lineares múltiplas a correlação aumenta, mas não é expedito.

Os estudos posteriores centraram-se na determinação laboratorial do teor de humidade, teor de cinzas, teor de cloro e PCI, com o intuito de validar as regressões lineares obtidas. Através do conhecimento da humidade foi possível obter bons ajustes para o PCI, o mesmo não se verificou na determinação do teor de cinzas e de cloro.

Com o objetivo de melhorar as correlações, analisou-se uma nova variável – a densidade – e a influência do tempo de permanência do CDR na estufa para a determinação do teor de humidade, visando perceber se o método seria mais expedito. Concluiu-se, através de regressões múltiplas, que a densidade não era uma variável significativa. Contudo, a diminuição do tempo de permanência na estufa garantiu melhorias do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e, ao mesmo tempo, permitiu a celeridade da determinação da humidade. Como, dificilmente, se conseguirá otimizar os valores do  $R^2$  atendendo à elevada heterogeneidade do CDR, sugere-se, a implementação de um equipamento NIRS, que efetue, em tempo real, o controlo de qualidade.

**Palavras-chave:** CDR; PCI; Teor de cinzas; Teor de cloro; Método expedito; Regressões



## ***Abstract***

The energy recovery from Solid Recovered Fuels (SRF), whose reuse or recycling is not feasible, is a sustainable alternative to landfilling performed in the cement industry. Since these residues have a considerable calorific value, are abundant and cheaper, they are used in the cement factories to replace the fossil fuels.

The present dissertation aims at the study of an expedited method that determines the Low Calorific Value (LCV) of the SRF, since this is the characteristic that best describes their capacity as a fuel. A statistical study was accomplished on the quality parameters data based from the different SRF producers, so that, through linear regressions, an estimate of waste quality was provided in real time. In the multiple correlation regressions, the correlation increases, however it is not expedited.

In order to validate the obtained linear regressions, further studies in the scope of this project focused on the laboratory determination of the moisture content, ash content, chlorine content and LCV. By knowing the moisture it was possible to obtain good linear adjustments of the LCV. Regarding the determination of the ash content, the same was not proved.

To improve the correlations a new variable, the density, was introduced. The influence of the residence time of the SRF in the drying oven to determination the moisture content was also analysed, to understand if the method would be more expeditious. Through multiple regressions, it was concluded that the density was not a significant variable. Yet, the decrease of the residence time in the drying oven ensured improvements of the coefficient of determination ( $R^2$ ) and celerity of the method. It is difficult to optimize the  $R^2$  values due to the high heterogeneity of the SRF. As a suggestion, the implementation of a NIRS would enable the control of quality in real time.

**Key-words:** SRF; LCV; Ash Content; Chlorine Content; Expedited Method; Regressions



# Índice de Matéria

<b>1.</b>	<b>Enquadramento da Dissertação .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>3</b>
2.1.	Indústria Cimenteira .....	3
2.1.1.	Processo de produção de cimento.....	3
2.1.2.	Coprocessamento.....	6
2.1.3.	Valorização de resíduos na indústria cimenteira .....	9
2.1.4.	Combustíveis da indústria cimenteira .....	10
2.1.5.	Combustíveis derivados de resíduos (CDR).....	11
2.1.6.	Produção dos combustíveis derivados de resíduos.....	14
2.1.7.	Influência da qualidade do CDR na produção de cimento .....	15
2.1.8.	A importância do poder calorífico .....	17
2.2.	Análise estatística .....	18
2.2.1.	Correlação e regressão linear.....	18
2.2.2.	Testes de Hipóteses e Intervalos de Confiança .....	21
2.2.3.	Histogramas e Diagramas de Caixa e Bigodes.....	23
<b>3.</b>	<b>Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>25</b>
<b>4.</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>29</b>
4.1.	Materiais .....	29
4.1.1.	Recolha das amostras de CDR .....	29
4.1.2.	Preparação da amostra.....	30
4.2.	Métodos analíticos.....	31
4.2.1.	Humidade Total .....	31
4.2.2.	Granulometria.....	33
4.2.3.	Trituração .....	33
4.2.4.	Humidade Residual .....	34
4.2.5.	Teor de Cinzas .....	35
4.2.6.	Poder Calorífico .....	36
4.2.7.	Teor de Cloro.....	38
4.2.8.	Densidade .....	40
4.3.	Especificação do CDR.....	41
<b>5.</b>	<b>Apresentação e discussão de resultados .....</b>	<b>43</b>
5.1.	Análise estatística do CDR.....	43
5.1.1.	Produtor A .....	43
5.1.2.	Produtor B .....	57
5.1.3.	Produtor C .....	61
5.1.4.	Produtor D .....	65
5.1.5.	Produtor E.....	68

5.2.	Validação das correlações obtidas .....	72
5.3.	Tentativas de melhoria das correlações .....	79
5.4.	Contribuição dos constituintes das amostras de CDR nos diferentes parâmetros .....	88
<b>6.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>93</b>
6.1.	Análise estatística do CDR .....	93
6.2.	Validação das correlações obtidas .....	94
6.3.	Tentativas de melhoria das correlações .....	94
6.4.	Contribuição dos constituintes das amostras de CDR nos diferentes parâmetros .....	95
6.5.	Limitações .....	95
<b>7.</b>	<b>Sugestões .....</b>	<b>97</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>99</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>105</b>
	A – Análise elementar, cloro, cinzas e humidade de estudo do Diego Garcés <i>et al.</i> ....	105
	B- Amostragem de CDR em Camiões. ....	106
	C - Correlações entre PCI t.q. e teor de Cinzas e PCI t.q. e teor de Cloro (Produtor A) .....	107
	D - Exclusão dos <i>outliers</i> do Produtor A. ....	108
	E - Análise dos resíduos do Produtor A. ....	109
	F – Histogramas. ....	112
	G - <i>Boxplot</i> e regressões das retas sem <i>outliers</i> . ....	116
	H – Teste das Validações. ....	124
	I - Regressões múltiplas entre o PCI t.q. com os teores de humidade e densidade de amostras recolhidas no Produtor A. ....	127

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Poderes caloríficos das diferentes fileiras dos combustíveis alternativos [5] .....	11
Tabela 2.2 - Interpretação do valor do coeficiente de correlação [41] .....	19
Tabela 3.1 - Determinação do PCS através de modelos empíricos em dois períodos diferentes	27
Tabela 4.1 - Especificações do CDR definidas pela AVE/fábricas de cimento .....	41
Tabela 5.1 - Resultado dos testes estatísticos para o produtor A .....	44
Tabela 5.2 - Síntese das funções de ajuste e respectivos $R^2$ .....	50
Tabela 5.3- Síntese das funções de ajuste da regressão múltipla e respectivos $R^2$ .....	56
Tabela 5.4 - Resultado dos testes estatísticos para o produtor B .....	57
Tabela 5.5 - Resultado dos testes estatísticos para o produtor C .....	61
Tabela 5.6 - Resultado dos testes estatísticos para o produtor D .....	65
Tabela 5.7 - Resultado dos testes estatísticos para o produtor E .....	69
Tabela 5.8 - Resumo dos valores do $R^2$ das correlações dos diferentes produtores .....	72
Tabela 5.9 - Valores médios de cada parâmetro para os diferentes constituintes .....	91
Tabela 6.1 - Relações entre as diferentes variáveis para cada um dos produtores .....	93
Tabela 6.2 - Regressões múltiplas com os valores mais elevados de $R^2$ .....	94





# Índice de Figuras

Figura 2.1 Processo de produção de cimento [3] .....	3
Figura 2.2 - Sistema do forno [8] .....	6
Figura 2.3 - Temperaturas e tempos de residência no sistema do forno [15] .....	8
Figura 2.4 - Hierarquia dos Resíduos[1] .....	9
Figura 2.5 - <i>Fluff</i> .....	12
Figura 2.6 - <i>Pellets</i> .....	12
Figura 2.7 - <i>Briquette</i> .....	12
Figura 2.8 - Fluxograma de uma possível linha de produção [29] .....	14
Figura 2.9 - Diferentes bases de determinação nos combustíveis [40] .....	17
Figura 2.10 - Linha de regressão [43] .....	20
Figura 2.11 - Histograma .....	23
Figura 2.12 - Constituintes do <i>Boxplot</i> [50] .....	24
Figura 3.1 - Influência do teor de humidade no poder calorífico de diferentes materiais [47] ...	25
Figura 3.2 - Influência do teor de cinzas no poder calorífico de diferentes materiais [54] .....	26
Figura 4.1 - Processo de esquarteramento de uma amostra .....	31
Figura 4.2 - Fluxograma das etapas experimentais da amostra de CDR .....	31
Figura 4.3 - Sistema triturador constituído por moinho de facas (A) e aspirador (B) .....	34
Figura 4.4 - Patamares de aquecimento na mufla .....	35
Figura 4.5 – Prensa manual Parr .....	36
Figura 4.6 - Calorímetro 6400 Parr .....	36
Figura 4.7 - Conexão elétrica entre a bomba e a unidade de ignição e banho de água de arrefecimento .....	38
Figura 4.8 - Titulador automático .....	39
Figura 5.1 - Histograma do PCI t.q. (A), do PCI b.s (B), da Humidade (C) e das cinzas (D), do produtor A .....	44
Figura 5.2 - Histograma do Cloro do produtor A .....	45
Figura 5.3 - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor A .....	45
Figura 5.4 - Resultados estatísticos da regressão da humidade vs PCI t.q. do CDR do produtor A .....	46
Figura 5.5- Relação entre o PCI t.q. versus o teor de Humidade do CDR do produtor A .....	47
Figura 5.6 - PCI t.q. estimado vs PCI t.q. observado do CDR do produtor A .....	47
Figura 5.7 - Resultados estatísticos da regressão PCI b.s. vs teor de cinzas do CDR do produtor A .....	47

Figura 5.8 - Relação entre o Teor de cinzas <i>versus</i> PCI b.s do CDR do produtor A .....	48
Figura 5.9 - Resultados estatísticos da regressão PCI b.s. <i>vs</i> teor de cloro do CDR do produtor A .....	48
Figura 5.10 - Relação entre o Teor de cloro <i>versus</i> PCI b.s. do CDR do produtor A .....	48
Figura 5.11 - Resultados estatísticos da regressão do teor de cinzas <i>vs</i> teor de cloro do CDR do produtor A .....	49
Figura 5.12 - Relação entre o teor de cloro <i>vs</i> teor de cinzas do CDR do produtor A .....	49
Figura 5.13 - <i>Boxplot</i> do PCI t.q. (A) e do teor de Humidade (B) .....	50
Figura 5.14 - <i>Boxplot</i> do teor de Cloro (A) e do teor de cinzas (B) .....	51
Figura 5.15 - <i>Boxplot</i> do PCI b.s. ....	51
Figura 5.16 - Resultados estatísticos da regressão múltipla entre os teores de humidade e de cinzas com o PCI t.q. do CDR do produtor A .....	52
Figura 5.17 - PCI t.q. estimado a partir dos teores de humidade e de cinzas <i>vs</i> PCI t.q. observado .....	52
Figura 5.18 – Resíduos <i>vs</i> representação dos valores estimados do PCI t.q. através dos teores de humidade e cinzas .....	53
Figura 5.19 - Representação da distribuição normal do PCI t.q. estimado a partir dos teores de humidade e cinzas .....	53
Figura 5.20 - Resultados estatísticos da regressão múltipla entre os teores de humidade e de cloro com o PCI t.q. do CDR do produtor A .....	54
Figura 5.21 - PCI t.q. estimado a partir dos teores de humidade e de cloro <i>vs</i> PCI t.q. observado .....	54
Figura 5.22 - Resultados estatísticos da regressão múltipla entre os teores de cinzas e de cloro com o PCI t.q. do CDR do produtor A .....	55
Figura 5.23 - PCI t.q. estimado a partir dos teores de cinzas e cloro <i>vs</i> PCI t.q. observado .....	55
Figura 5.24 - Resultados estatísticos da regressão múltipla entre os teores de humidade, cinzas e de cloro com o PCI t.q. do CDR do produtor A .....	56
Figura 5.25 - PCI t.q. estimado a partir dos teores de humidade, cinzas e cloro <i>vs</i> PCI t.q. observado .....	56
Figura 5.26 - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor B .....	58
Figura 5.27 - Resultados estatísticos da regressão PCI t.q. <i>vs</i> humidade do CDR do produtor B .....	58
Figura 5.28 - Relação entre o PCI t.q. <i>versus</i> o teor de humidade do CDR do produtor B .....	59
Figura 5.29 - Resultados estatísticos da regressão teor de cinzas <i>vs</i> PCI b.s. do CDR do produtor B .....	59
Figura 5.30 - Relação entre o teor de cinzas <i>versus</i> PCI b.s. do CDR do produtor B .....	59

Figura 5.31 - Resultados estatísticos da regressão teor de cinzas <i>vs</i> PCI t.q. do CDR do produtor B .....	60
Figura 5.32 - Relação entre o teor de cinzas <i>versus</i> PCI t.q. do CDR do produtor B .....	60
Figura 5.33 - Resultados estatísticos da regressão do teor de cloro <i>vs</i> PCI b.s. do CDR do produtor B .....	60
Figura 5.34 - Relação entre o teor de cloro <i>versus</i> PCI b.s. do CDR do produtor B .....	61
Figura 5.35 - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor C .....	62
Figura 5.36 - Resultados estatísticos da regressão do PCI t.q. com a humidade do CDR do produtor C .....	62
Figura 5.37 - Relação entre o PCI t.q. <i>versus</i> o teor de humidade do CDR do produtor C .....	63
Figura 5.38 - Resultados estatísticos da regressão teor de cinzas com PCI t.q. do CDR do produtor C .....	63
Figura 5.39 - Relação entre o teor de cinzas <i>versus</i> PCI t.q. do CDR do produtor C .....	63
Figura 5.40 - Resultados estatísticos da regressão do teor de cinzas com o PCI b.s. do CDR do produtor C .....	64
Figura 5.41 - Relação entre o teor de cinzas <i>versus</i> PCI b.s. do CDR do produtor C .....	64
Figura 5.42 - Resultados estatísticos da regressão do teor de cloro com PCI b.s. do CDR do produtor C .....	64
Figura 5.43 - Relação entre o teor de cloro <i>versus</i> PCI b.s. do CDR do produtor C .....	65
Figura 5.44 - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor D .....	66
Figura 5.45 - Resultados estatísticos da regressão PCI t.q. <i>vs</i> humidade do CDR do produtor D .....	66
Figura 5.46 - Relação entre o PCI t.q. <i>versus</i> teor de humidade do CDR do produtor D .....	67
Figura 5.47 - Resultados estatísticos da regressão entre o teor de cinzas e o PCI b.s. do CDR do produtor D .....	67
Figura 5.48 - Relação entre o teor de cinzas <i>versus</i> PCI b.s. do CDR do produtor D .....	67
Figura 5.49 - Resultados estatísticos da regressão entre o teor de cloro e PCI b.s. do CDR do produtor D .....	68
Figura 5.50 - Relação entre o teor de cloro <i>versus</i> PCI b.s. do CDR do produtor D .....	68
Figura 5.51 - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor E .....	69
Figura 5.52 - Resultados estatísticos da regressão PCI t.q. <i>vs</i> humidade do CDR do produtor E .....	70
Figura 5.53 - Relação entre o PCI t.q. <i>versus</i> teor de humidade do CDR do produtor E .....	70
Figura 5.54 - Resultados estatísticos da regressão teor de cinzas <i>vs</i> PCI b.s. do CDR do produtor E .....	70
Figura 5.55 - Relação entre o teor de cinzas <i>vs</i> PCI b.s. do CDR do produtor E .....	71

Figura 5.56 - Resultados estatísticos da regressão teor de cloro vs PCI b.s. do CDR do produtor E .....	71
Figura 5.57 - Relação entre o teor de cloro vs PCI b.s. do CDR do produtor E.....	71
Figura 5.58 - PCI t.q. vs teor de humidade de 2016 e 2017 - Produtor A .....	73
Figura 5.59 - PCI t.q. vs teor de humidade de 2015/2016 e 2017 - Produtor B .....	73
Figura 5.60 - PCI t.q. vs teor de humidade de 2015/2016 e 2017 - Produtor C .....	73
Figura 5.61 - PCI t.q. vs teor de humidade de 2015/2016 e 2017 - Produtor D.....	74
Figura 5.62 - PCI t.q. vs teor de humidade de 2015/2016 e 2017 - Produtor E .....	74
Figura 5.63 - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2016 e 2017 - Produtor A.....	74
Figura 5.64 - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2015/2016 e 2017 - Produtor B .....	75
Figura 5.65 - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2015/2016 e 2017 - Produtor C .....	75
Figura 5.66 - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2015/2016 e 2017 - Produtor D.....	75
Figura 5.67 - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2015/2016 e 2017 - Produtor E .....	76
Figura 5.68 - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor A.....	76
Figura 5.69 - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor B.....	77
Figura 5.70 - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor C.....	77
Figura 5.71 - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor D.....	77
Figura 5.72 - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor E .....	78
Figura 5.73 - Teor de cinzas estimado vs observado de 2017 - Produtor A.....	78
Figura 5.74 - Teor de cinzas vs teor de humidade para os dados de 2017 - Produtor A .....	79
Figura 5.75 - Teores de humidade de hora a hora.....	79
Figura 5.76 - Teor de humidade 6h vs teor de humidade 0,5h da pilha .....	80
Figura 5.77 - Teor de humidade 6h vs teor de humidade 1h da pilha .....	80
Figura 5.78 - Teor de humidade de 6h vs teor de humidade de 2h da pilha.....	81
Figura 5.79 - Histograma da densidade das amostras da pilha de CDR do produtor A.....	81
Figura 5.80 - Regressão múltipla entre o PCI t.q. com os teores de humidade 0,5h e 1h da pilha de CDR do produtor A .....	82
Figura 5.81 - Representação dos valores estimados de PCI t.q. vs resíduos na amostragem da pilha .....	82
Figura 5.82 - Representação da distribuição normal da amostragem da pilha.....	83
Figura 5.83 – Relação linear entre o teor de cinzas e o PCI b.s. da pilha de CDR do produtor A .....	83
Figura 5.84 - Relação entre o teor de cinzas e o PCI b.s. da pilha de CDR do produtor A .....	83
Figura 5.85 - Teor de humidade de 6h vs teor de humidade de 0,5h do camião .....	84
Figura 5.86 - Teor de humidade de 6h vs teor de humidade de 1h do camião .....	84
Figura 5.87 - Teor de humidade de 6h vs teor de humidade de 2h do camião .....	85
Figura 5.88 - Gráfico de barras da densidade de 10 amostras do camião, produtor A.....	85

Figura 5.89 - Regressão múltipla entre o PCI t.q. com os teores de humidade de 1, 2 e 6 horas do camião, produtor A.....	86
Figura 5.90 - Representação dos resíduos vs valores estimados do PCI t.q. na amostragem do camião .....	86
Figura 5.91 - Representação da distribuição normal na amostragem do camião .....	87
Figura 5.92 – Regressão linear entre o teor de cinzas e o PCI b.s. do camião, produtor A .....	87
Figura 5.93 - Relação entre o teor de cinzas e o PCI b.s. do camião, produtor A.....	87
Figura 5.94 - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 1, Produtor A .....	88
Figura 5.95 - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 2, Produtor A .....	88
Figura 5.96 - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 3, Produtor A .....	89
Figura 5.97 - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 4, Produtor A .....	89
Figura 5.98 - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 5, Produtor A .....	89
Figura 5.99 - Teor de humidade dos constituintes das diferentes amostras .....	90
Figura 5.100 - Teor de cinzas dos constituintes das diferentes amostras.....	90
Figura 5.101 - Teor de cloro dos constituintes das diferentes amostras.....	91
Figura 5.102 - PCI t.q. dos constituintes das diferentes amostras.....	91



## **Lista de Abreviaturas, siglas e símbolos**

b.s. – Base seca

$R^2$  – Coeficiente de determinação

CDR – Combustíveis Derivados de Resíduos

$\lambda$  - Comprimento de onda

ETARI – Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais

I.C. 95% - Intervalo de confiança de 95%

nm – Nanómetros

CEN/TS – Norma Europeia

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PE – Polietileno

RINP – Resíduos Industriais Não Perigosos

RIP – Resíduos Industriais Perigosos

RFVFFV – Resíduos de Fragmentação de Veículos em Fim de Vida

RSU – Resíduos sólidos urbanos

$\Sigma$  - Somatório

t.q. – Tal e qual





# 1. Enquadramento da Dissertação

O desenvolvimento económico global e o crescimento da população mundial são, indubitavelmente, os principais fatores que proporcionam não só uma crescente procura de recursos energéticos, como também um excessivo desperdício de resíduos [1].

Na seleção da recolha de resíduos, o material pode ser utilizado diretamente para a reciclagem. Porém, quando a mistura de resíduos está contaminada com resíduos orgânicos e de difícil separação, os resíduos são designados não recicláveis e são depositados em aterros. A consciencialização do elevado valor calorífico dos resíduos não recicláveis levou à implementação de um eficiente sistema de gestão de resíduos, levando a que o aterro fosse considerado uma medida temporária de último recurso.

O combustível derivado de resíduos não recicláveis, CDR, considerado subproduto desperdiçado por algumas indústrias, é deste modo, aproveitado pelas cimenteiras, como combustível alternativo aos combustíveis fósseis, para valorização energética no fabrico de cimento. O CDR apresenta benefícios devido à sua abundância, ao seu preço competitivo e à redução da emissão de gases de efeito de estufa, comparativamente aos combustíveis fósseis. O poder calorífico destes resíduos é uma medida direta do seu potencial de valorização energética.

A presente dissertação centra-se na determinação de uma metodologia que, de forma expedita, identifique os parâmetros essenciais do CDR de origem industrial para o controlo do processo de admissão e coprocessamento nas cimenteiras. Para isso, analisam-se alguns parâmetros base, como a humidade, teor de cinzas e teor de cloro, relacionando-se com o poder calorífico inferior, de modo a identificar as variáveis com contribuição mais significativa e a sua melhor correlação. Nesse sentido, para cada produtor de CDR, proceder-se-á a uma análise da sua base de dados referente aos dois anos transatos, com o intuito de obter as melhores correlações que, posteriormente, serão validadas com os dados obtidos nas análises efetuadas no presente ano.

Pretende-se que, no futuro, através de uma estufa os produtores possam determinar o teor de humidade do CDR que será substituído, numa primeira regressão, conseguindo-se obter, de uma forma expedita, o valor do PCI das amostras, efetuando-se assim um controlo de qualidade *in loco* dos resíduos. Com o auxílio de uma segunda e terceira regressões é possível alcançar, através do PCI, os valores dos teores de cinzas e de cloro, respetivamente. Desta forma, através da determinação do teor de humidade é possível prever o valor dos restantes parâmetros.

Na tentativa de melhorar a correlação do PCI, estudou-se o comportamento de uma nova variável, a densidade, assim como a influência do tempo de análise no teor de humidade em amostras recolhidas em pilha de CDR em *stock* e nos camiões de um dos produtores.

Por último, optou-se por recolher, na linha de produção desse mesmo produtor, fluxos de diferentes materiais não recicláveis, tais como plástico, papel, têxtil, borracha, etc., “materiais homogéneos” que fazem parte da composição do CDR, a fim de perceber a complexidade material associada ao CDR, justificando o facto do  $R^2$  das correlações não atingir valores mais elevados.

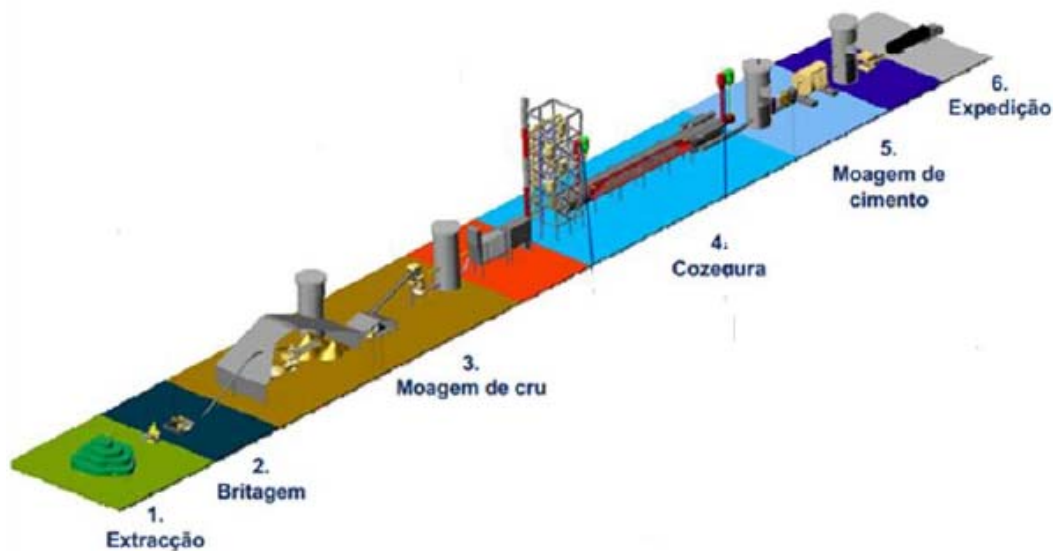
## 2. Introdução

### 2.1. Indústria Cimenteira

#### 2.1.1. Processo de produção de cimento

A designação de cimento Portland provem de um tipo de pedra arenosa frequentemente usada em construções, na ilha britânica de Portland, patenteada em 1824 por Joseph Aspdin. Devido à sua elevada utilização, o cimento Portland passou a ser simplesmente conhecido por cimento [2].

A produção de cimento é incontestavelmente complexa e envolve várias etapas, desde a transformação das matérias-primas até ao produto final (cimento). Este processo agrupa as fases de extração e britagem das matérias-primas, moagem do cru, processo de clínquerização, moagem de cimento, embalagem e expedição, tal como visível na Figura 2.1.



**Figura 2.1** Processo de produção de cimento. [3]

**Extração e britagem de Matérias-primas.** A matéria-prima necessária para a produção de cimento é formada por uma mistura natural ou artificial de materiais que apresentam na sua constituição os compostos principais do cimento, tais como óxidos de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dificilmente se encontram estes componentes nas proporções pretendidas num só material, sendo necessário, na maioria das vezes, utilizar uma mistura de um componente rico em cálcio e outro pobre, mas rico em alumina e ferro. Em geral, estes materiais são calcário e argila ou calcário de marga. Estas matérias-primas são extraídas de pedreiras por meio de detonação, obtendo-se blocos com uma dimensão inferior a  $1\text{m}^3$  [4].

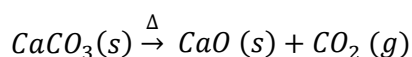
Após extração, a granulometria da matéria-prima é, normalmente, demasiado elevada para ser utilizada nas fases seguintes, pelo que tem de ser reduzida num britador para um tamanho inferior a 90mm [5].

**Moagem de cru.** Terminada a britagem, o material é transportado para a fábrica cimenteira através de tapetes rolantes de borracha que possuem detetores de metais que, por efeito magnético os retiram do tapete, evitando danos nos equipamentos. Posteriormente, o material é armazenado e homogeneizado em silos.

Na moagem de cru procede-se à afinação da composição química e da moagem com a finura adequada ao processo de cozedura, por aplicação de forças combinadas de impacto-fricção existentes em moinhos de bolas. As partículas finamente moídas facilitam melhor contato entre os diferentes materiais, um aquecimento homogêneo e uma maior eficiência das reações químicas ocorridas no interior do forno. O material, agora designado por farinha é armazenado em silos, até que se inicie o processo de cozedura [6].

**Processo de cozedura/clinquerização.** Esta fase inicia-se na torre de ciclones onde a farinha homogeneizada é introduzida num sistema de pré-aquecimento, que pode ter acoplado um sistema de pré calcinação. O pré calcinador funciona como um queimador secundário que aquece os gases provenientes do forno, aumentando a capacidade de produção de clínquer. A torre de ciclones permite uma evaporação completa da água e a calcinação da farinha, antes da sua entrada no forno rotativo, denominando-se o aumento da temperatura da farinha por fase de preparação da cozedura. Os gases resultantes da queima do combustível do forno ascendem ao longo da torre de ciclones, em contracorrente, originando uma transferência de calor para a farinha, sendo esta misturada e aquecida continuamente à medida que passa pelos vários estágios (ciclones) da torre até ao forno.

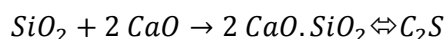
No topo da torre a temperatura é de sensivelmente 400°C e na base 900°C, onde se dá a descarbonatação do material, isto é, a separação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Este processo denomina-se na cimenteira “calcinação” (Equação 1) [7].



**Equação 1** - Descarbonatação (Calcinação).

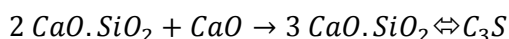
Depois de deixar a torre de ciclones, a farinha é transportada para o forno, onde ocorre a sua cozedura. Após o término da calcinação, dá-se então a clinquerização que se inicia a 850°C, onde o material entra no forno, deslocando-se ao longo deste devido à sua rotação e ligeira inclinação, sendo submetido a diversas transformações químicas, onde são necessárias altas temperaturas para que ocorra a conversão do material em clínquer. Para isso, é essencial manter as temperaturas de carga do forno na zona de sinterização do forno rotativo entre 1400 e 1500°C e a temperatura da chama a aproximadamente 2000°C [8].

Na zona inicial do forno, com temperaturas entre os 850 e os 1250°C e com o material ainda em fase sólida, dá-se a reação entre o óxido de cálcio (CaO) e a sílica (SiO<sub>2</sub>) formando-se silicato di-cálcico (2CaO.SiO<sub>2</sub>), vulgarmente conhecido por Belite (C<sub>2</sub>S) (Equação 2).



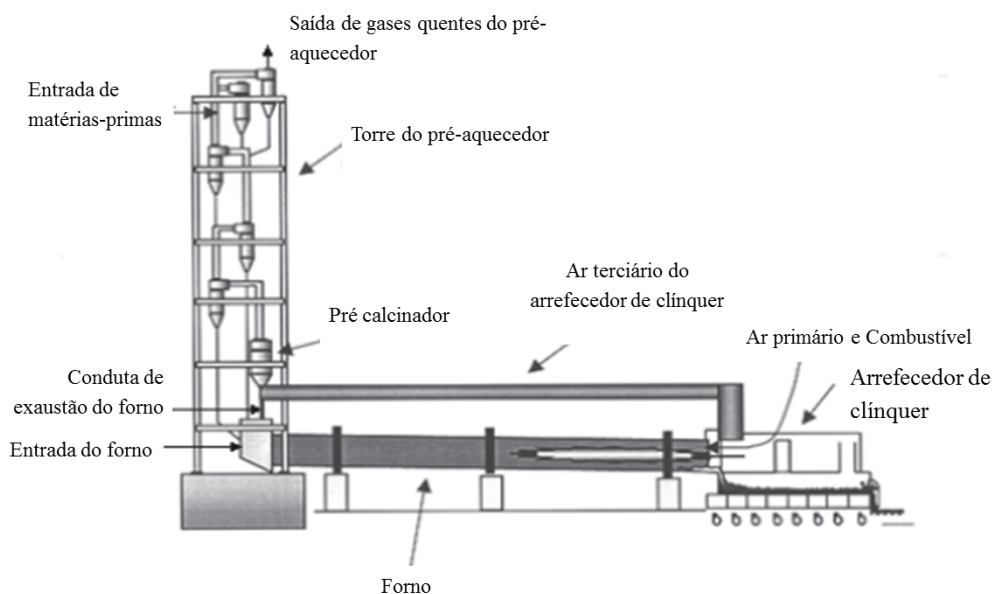
**Equação 2** - Formação da Belite.

Na zona final do forno, próximo da chama, ocorre a formação de aluminatos tri-cálcicos (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mais conhecidos por Alite (C<sub>3</sub>S), da reação do silicato di-cálcico (2CaO.SiO<sub>2</sub>) com o óxido de cálcio (CaO). Este processo é endotérmico, sendo necessária uma temperatura de 1450°C para que a reação seja completa (Equação 3) [5].



**Equação 3** - Formação da Alite.

A partir dos 1450°C inicia-se o arrefecimento do clínquer, de maneira brusca, para que haja estabilização da estrutura do clínquer e recuperação parcial da energia térmica. Este arrefecimento efetua-se em arrefecedores, onde é introduzido ar para o arrefecimento do clínquer, aproveitando-se, posteriormente, este ar aquecido como ar de queima secundário, no forno, e ar de queima terciário, no pré calcinador, visível na Figura 2.2 [8].



**Figura 2.2** - Sistema do forno. [7]

**Moagem de cimento.** O clínquer arrefecido é britado e, posteriormente, moído em moinhos de bolas onde se junta o gesso, que tem como função aumentar o tempo de manuseamento do cimento antes deste endurecer e ainda a adição de outros aditivos, tais como cinzas volantes que diminuem a probabilidade de fissuração do cimento quando endurecido [9].

**Embalagem e expedição.** A comercialização do cimento é feita quer a granel quer em sacos, que podem ser agrupados em paletes de madeira ou em embalagens revestidas por plástico. A expedição do produto pode ser feita por via marítima, ferroviária ou rodoviária [6].

### 2.1.2. Coprocessamento

Na indústria cimenteira há cada vez mais interesse em substituir os combustíveis convencionais (fósseis) por alternativas que atendam às especificações mínimas de qualidade, apresentem vantagens na perspetiva ecológica da valorização de resíduos e sejam comercializados a um menor custo.

O uso de combustíveis alternativos e/ou matérias-primas alternativas (secundárias), que tem como objetivo a recuperação energética e/ou material, denomina-se de coprocessamento. Este é um processo integrante da indústria europeia de cimento moderna, uma vez que fornece uma perfeita opção de recuperação de resíduos, economizando recursos não renováveis e reduzindo as emissões sem produzir mais resíduos. Os resíduos também podem substituir uma parte das matérias-primas não renováveis da fabricação do cimento, tais como argila e calcário [10]. Visando diminuir a utilização dos recursos naturais, recorre-se à incorporação de matérias-primas secundárias, com uma composição compatível com a do material a substituir, tendo em conta

algumas características químicas e físicas. As lamas de ETARI, betão, tijolos e materiais cerâmicos são alguns exemplos de matérias-primas secundárias, tal como consta na Lista Europeia de Resíduos, publicada na Portaria nº 209/2004 [11].

No processo de produção de cimento, a cozedura é a etapa que mais energia consome. Tradicionalmente, são utilizados combustíveis fósseis não renováveis, derivados da refinação do petróleo. É nesta etapa que a queima de resíduos substitui parcialmente a queima de combustíveis fósseis. O coprocessamento permite a redução do consumo de combustíveis fósseis, não produzindo efluentes líquidos nem resíduos sólidos [12].

Os combustíveis alternativos são totalmente consumidos no processo de fabricação de clínquer de cimento, onde a parte combustível fornece o calor necessário para o processo e a parte não combustível (mineral) torna-se parte integrante do clínquer do cimento [13].

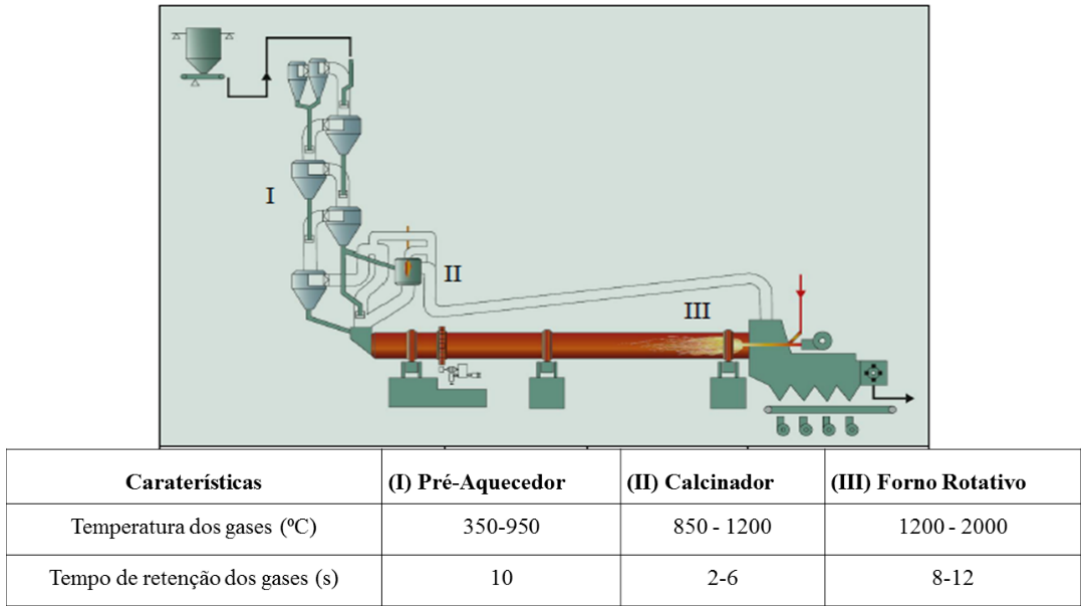
O transporte de combustíveis alternativos até ao queimador principal é assegurado por uma bomba de alta pressão e de velocidade variável, sendo conectada ao doseador do queimador. O ar comprimido é injetado à entrada do queimador, permitindo o aumento da eficácia da valorização energética [14].

No pré calcinador ocorre o consumo de cerca de 60 a 65% do total de combustível necessário para a produção de clínquer. Esta energia utiliza-se para descarbonatar a matéria-prima, onde cerca de 90% da calcinação efetuada é praticamente concluída no pré calcinador. Evita-se que este processo atinja os 100% de calcinação, pois, nesse caso, iniciar-se-ia o processo de formação de clínquer, causando entupimentos [7]. O ar comburentes fornecido ao pré calcinador deve ter uma temperatura elevada e conter uma parte substancial do calor recuperado no arrefecedor de clínquer, localizado à saída do forno rotativo, para além de poder também, conter gases de exaustão do forno. Este ar, como anteriormente referido, é conhecido como terciário e é transportado por um tubo isolado termicamente, colocado paralelamente ao forno [8].

A combustão no pré calcinador não permite alcançar temperaturas tão elevadas e tempos de residência como se atingem no queimador principal, mas possibilita temperaturas que rondam os 800°C. Uma opção viável para combustões a esta temperatura é a utilização de combustíveis alternativos, como pneus, combustíveis de biomassa, tais como madeira, resíduos agrícolas, entre outros, i.e., combustíveis com maior densidade [7].

**Vantagens do Coprocessamento.** A matéria-prima para a produção de clínquer necessita, no interior do forno, de um tempo de residência elevado para quebrar os compostos químicos mais complexos e de temperaturas elevadas, na ordem dos 2 000°C na chama, para obter melhores

taxas de conversão. O queimador principal, junto à saída do clínquer, é o local de injeção mais apropriado, onde a temperatura e o tempo de residência são maximizados, tornando a queima de resíduos eficaz. O combustível derivado de resíduos, para ser completamente consumido, necessita também de uma quantidade suficiente de oxigênio que permita uma rápida combustão e completa oxidação e eliminação de componentes orgânicos [1]. As temperaturas e os tempos de residência que ocorrem no forno, no pré aquecedor e no pré calcinador durante a produção de cimento são observados na Figura 2.3 [15].



**Figura 2.3** - Temperaturas e tempos de residência no sistema do forno. [15]

Há ainda a referir a elevada inércia térmica que, devido à enorme quantidade de matéria-prima no interior do forno de cimento e ao elevado comprimento do forno, apresentam variações de temperatura lentas e facilmente controláveis em caso de paragem ou alteração da operação. Esta característica é vantajosa quando se queimam substâncias como os resíduos industriais, que apresentam composição e poder calorífico variáveis [16].

Os fornos de produção de cimento apresentam um ambiente alcalino natural, pois a base da matéria-prima é essencialmente o calcário, possibilitando a neutralização dos gases ácidos, como HCl, HF e SO<sub>2</sub>, formados nas primeiras etapas de cozedura do cimento, provenientes dos compostos inorgânicos das matérias-primas e/ou combustíveis [17].

Na maioria dos sistemas de fornos, a parte mineral das cinzas é incorporada no clínquer, porque os seus componentes principais, compostos de sílica e alumina, combinam-se com as matérias-primas e tornam-se parte integrante do clínquer. Desta forma verifica-se uma poupança no uso de matérias-primas e redução de cinzas para aterro [18].



A maioria dos metais pesados provenientes do combustível e/ou das matérias-primas, presentes no forno são retidos no clínquer e não geram emissões [19].

### 2.1.3. Valorização de resíduos na indústria cimenteira

Quando os resíduos não podem ser geridos técnica ou economicamente por um ou mais dos três princípios aceites nos sistemas de gestão de resíduos, conhecida por política dos “3Rs”, reduzir, reutilizar e reciclar, a indústria cimenteira utiliza o coprocessamento de resíduos no seu processo de fabrico do cimento, visto esta ser uma alternativa eficiente do ponto de vista energético e material, evitando, deste modo, a sua deposição em aterro. O diagrama seguinte ilustra a posição do coprocessamento na hierarquia dos resíduos [1].



Figura 2.4 - **Hierarquia dos Resíduos.** [1]

Nesta hierarquia a prioridade é a prevenção e a minimização da produção de resíduos, seguida da reutilização e reciclagem dos mesmos. O coprocessamento deve apenas aplicar-se aos resíduos não recicláveis, como alternativa aos aterros sanitários, podendo ser implementado num curto período de tempo, reduzindo a pegada ambiental e o custo no uso de incineradores e aterros. A deposição em aterro surge como última opção, quando existe inviabilidade técnica ou financeira das alternativas anteriores [1].

#### 2.1.4. Combustíveis da indústria cimenteira

Na indústria cimenteira, os combustíveis fósseis utilizados podem ser sólidos – petcoque - e líquidos – fuel óleo. O fuel é utilizado no aquecimento do forno, após paragens prolongadas e no início do seu arranque, até atingir a temperatura de operação para que, posteriormente, possam ser introduzidos e queimados os resíduos, ou o petcoque [20].

Nos países mais desenvolvidos são utilizados combustíveis alternativos (resíduos), devido à natureza finita dos recursos globais de combustíveis fósseis [20].

Nas cimenteiras portuguesas a distribuição do consumo de combustíveis alternativos e fósseis (petcoque), a nível de energia térmica é variável, podendo atingir em alguns casos, aproximadamente 50% de cada um destes combustíveis.

**Combustíveis alternativos.** Consideram-se combustíveis alternativos quaisquer resíduos industriais ou urbanos que, pelas suas características químicas e poder calorífico, possam ser utilizados num processo produtivo como combustível.

O poder calorífico, uma das características físicas dos combustíveis que desempenham um papel importante no processo de combustão para a produção de clínquer, é a quantidade de energia térmica libertada após combustão completa de uma unidade de massa ou de volume de um combustível, expressa normalmente em kcal/kg ou kcal/Nm<sup>3</sup>, respetivamente [5].

Os combustíveis alternativos podem ser classificados como resíduos não perigosos ou perigosos. Dentro dos não perigosos destacam-se os resíduos de papel e cartão, de plástico e borracha, tecidos animais, tecidos vegetais e têxteis. No que concerne aos perigosos, surgem os resíduos combustíveis líquidos ou sólidos que contêm em geral na sua constituição hidrocarbonetos.

Há ainda a referir os resíduos nucleares, os hospitalares e as baterias, que são proibidos no coprocessamento na indústria cimenteira [13].

A AVE, empresa intermediária entre as cimenteiras e os produtores de resíduos, efetua a gestão de resíduos, que posteriormente serão valorizados material ou energeticamente, através do coprocessamento nas cimenteiras. Assim, monitoriza o circuito dos resíduos ao longo de todas as suas fases, desde a identificação da viabilidade dos resíduos e das matérias-primas secundárias até ao seu controlo de qualidade. Quanto aos resíduos dos produtores, a AVE propicia-lhes um destino final ambientalmente sustentável e, relativamente às cimenteiras proporciona soluções inovadoras com reduções de custos energéticos. Estes resíduos são diferenciados em fileiras, tais

como: CDR resultante dos tratamentos de resíduos sólidos não recicláveis (papel, cartão, plástico, borracha, têxteis, estilha de madeira, entre outros); farinhas animais, provenientes de um processo de incineração de animais, oriundos da indústria pecuária; resíduos de biomassa; pneus triturados usados; fração leve de RFVFFV, resíduos de fragmentação de veículos em fim de vida, constituída por esponjas de estofos, borrachas, materiais têxteis e plásticos; resíduos industriais perigosos, como líquidos contendo hidrocarbonetos, lamas oleosas das refinarias, entre outros. [21].

Os resíduos industriais perigosos líquidos e as farinhas animais são usados exclusivamente no queimador principal, os pneus triturados usados, a fração de RFVFFV e a estilha de madeira no pré aquecedor e o CDR pode ser utilizado em ambos os pontos de injeção.

Na Tabela 2.1 é possível observar os poderes caloríficos das diferentes fileiras de combustíveis alternativos.

**Tabela 2.1** - Poderes caloríficos das diferentes fileiras dos combustíveis alternativos. [11]

<b>Fileiras de combustíveis alternativos</b>	<b>Poder Calorífico (MJ/kg)</b>
CDR	14 – 25
Farinhas animais	14 – 20
Estilha de madeira	12 – 14
Chips de pneus	24 – 27
RFVFFV	16 – 22
Resíduos industriais perigosos	10 – 27

Como o PCI do petcoque, cujo valor é de aproximadamente 34 MJ/kg, muito superior ao PCI dos combustíveis alternativos, na substituição térmica dos combustíveis fósseis por alternativos é necessária uma maior quantidade de combustíveis alternativos, para atingir temperaturas iguais às dos combustíveis fósseis [22].

#### **2.1.5. Combustíveis derivados de resíduos (CDR)**

A variedade de combustíveis obtidos a partir de resíduos que não obedecem a características técnicas específicas são conhecidos na nomenclatura inglesa por *refused derived fuel* – RDF (resíduos urbanos) ou *solid recovered fuel* – SRF (resíduos industriais), enquanto que na terminologia portuguesa os mesmos se designam, respetivamente por CDR RSU ou CDR RINP. No sentido de especificar este termo e para que a classificação dos CDR's se baseie em critérios técnicos específicos, a Comissão Europeia elaborou um conjunto de normas para este combustível. Em 2006 surge a CEN/TS 15357, onde é possível consultar a terminologia,

definições e descrições. Assim, o CDR é definido como um combustível sólido preparado tendo por base resíduos sólidos não perigosos, cuja produção se destina à recuperação energética em instalações de incineração ou co-incineração [23].

De forma a assegurar o correto encaminhamento dos resíduos, os CDR's são classificados com o código “19 12 10 – Resíduos combustíveis (combustíveis derivados de resíduos)” da Lista Europeia de Resíduos – LER, da legislação atual publicada através da Portaria n.º 209/2004, de 3 de março, alterada pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho [24].

O estudo da presente dissertação incide sobre os CDR's de origem industrial, tendo por base a norma CEN/TS 15359, onde são referidas características físicas e químicas, tais como o poder calorífico inferior, teor de humidade, teor de cinzas e teor de cloro.

**Configuração** [23]. No CEN/TS 15357:2006 encontra-se a descrição das diferentes categorias de CDR, consoante as várias configurações que pode apresentar.

- *Fluff* – “Material solto, de baixa densidade que tem a característica de ser transportável pelo ar”, Figura 2.5.
- *Pellets* – “Produzido por aglomeração de material solto em cubo, disco ou cilindro, cujo diâmetro é inferior a 25 mm”, atualmente 8 mm, Figura 2.6.
- *Briquette* – “Bloco ou cilindro de CDR produzido por aglomeração de material solto, cujo diâmetro é geralmente superior a 25 mm”, Figura 2.7.



**Figura 2.5 – Fluff.**



**Figura 2.6 – Pellets.**



**Figura 2.7 – Briquette.**

**Efeitos ambientais.** No fabrico de cimento verificam-se emissões de alguns poluentes, tais como óxido de nitrogénio e dióxido de enxofre. A redução destas emissões é minimizada através do uso de combustíveis alternativos na produção de cimento [7].

As emissões de NO<sub>x</sub>, principalmente NO, estão associadas à elevada temperatura de combustão, acima de 1400°C, resultante da reação entre o N<sub>2</sub> atmosférico e o oxigénio, na zona de chama do forno, processo este designado por NO térmico. O NO pode também ser formado

pela oxidação de compostos azotados presentes no combustível, denominando-se por NO combustível. No caso de existir um pré calcinador, onde as temperaturas são relativamente baixas (850-950°C), em comparação com o queimador principal, não se verifica uma produção de NO térmico tão elevada [25]. Com o uso de CDR é igualmente possível reduzir o NO combustível, em virtude do seu teor em azoto ser baixo (0,3 a 0,5%), comparativamente aos combustíveis fósseis, que apresentam teores de azoto de 1,5 a 2% [26].

A partir da oxidação do enxofre presente no combustível produz-se SO<sub>2</sub>, sendo este poluente emitido no forno. Frações na ordem dos 99% de enxofre são oxidados a SO<sub>2</sub>, existindo também quantidades pequenas de SO<sub>3</sub> formado. O petcoque é um combustível que pode conter na sua composição um teor de enxofre de 4 a 6%, enquanto que o CDR apresenta valores inferiores (0,1 a 0,2%), verificando-se uma redução das emissões de óxidos de enxofre no coprocessamento [26]. Noventa por cento do SO<sub>2</sub> produzido na zona de clinquerização é adsorvido pela farinha na zona de calcinação e pré calcinação, formando sulfatos alcalinos, como a anidrite (CaSO<sub>4</sub>). Por norma, a remoção do SO<sub>2</sub> é mais eficiente num forno com pré aquecedor, em virtude de existir maior contacto dos gases com a matéria-prima alcalina. Pela mesma razão, a emissão de gases ácidos como o HCl e o HF é pouco significativa nos fornos das cimenteiras, uma vez que a reação com a matéria-prima alcalina é eficaz na adsorção destes gases produzidos, removendo uma percentagem elevada dos ácidos formados (99%) [25].

A incorporação das cinzas resultantes da queima dos combustíveis no clínquer diminui a necessidade de processar calcário para gerar CaO, a substituição do clínquer por resíduos de gesso e escórias e a fração de biomassa existente no CDR são fatores que atenuam as emissões de CO<sub>2</sub> devido à decomposição calcária, refletindo-se em benefícios da economia circular em relação à pegada ambiental na indústria cimenteira [1, 18].

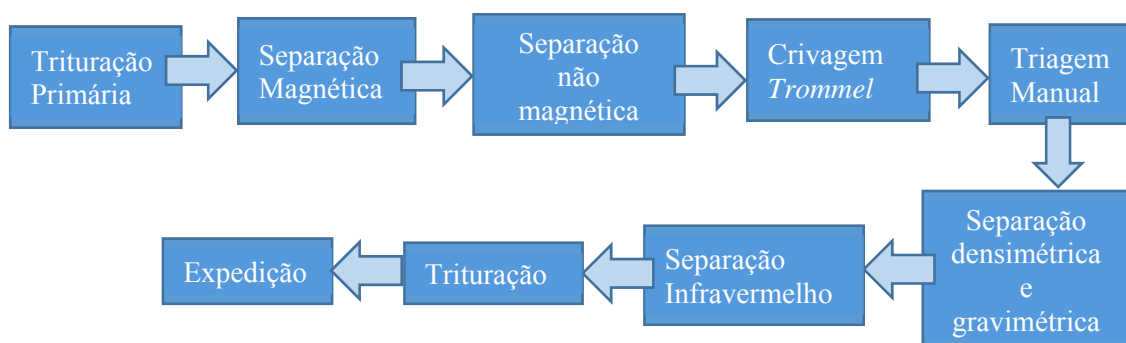
A formação de dioxinas/furanos deve-se à presença de cloro no CDR. No entanto, o coprocessamento do CDR não afeta significativamente estas emissões, devido às altas temperaturas e aos longos tempos de residência típicos dos fornos das cimenteiras. Contudo, a sua produção pode aumentar no pré calcinador, uma vez que as temperaturas e os tempos de residência são inferiores. Para além destes fatores, sublinha-se a tendência que o cloro tem em associar-se a outras espécies como o cálcio, o potássio e o sódio, dando origem a CaCl<sub>2</sub>, KCl e NaCl [26].

### 2.1.6. Produção dos combustíveis derivados de resíduos

No sistema seletivo de recolha de resíduos mistos existe uma elevada fração que é difícil ou mesmo impossível de classificar para fins de reciclagem, levando este tipo de material a ser tratado para recuperação energética [27].

O CDR proveniente de resíduos industriais implica a realização de um tratamento mecânico prévio. O objetivo desta tese, como referido anteriormente, assenta na preparação de CDR produzido a partir de resíduos industriais, maioritariamente constituído por papel, cartão, têxtil, plástico, com poder calorífico [28].

Numa linha de produção de CDR é efetuada uma sequência de operações unitárias em série com o intuito de separar componentes indesejados e condicionar os resíduos combustíveis, de modo a obter CDR com ótimas características. No fluxograma da Figura 2.6 encontram-se as diferentes operações unitárias aplicadas no tratamento mecânico de uma linha de produção de CDR.



**Figura 2.6** - Fluxograma de uma possível linha de produção. [28]

As técnicas utilizadas nas instalações de preparação incluem trituração, separação magnética e não magnética (corrente Eddy), crivagem, separação gravimétrica/densimétrica e infravermelho. Estas técnicas visam separar seletivamente as impurezas (inertes, metais, entre outros com cloro) do material residual de entrada, em pequenos fluxos, para produzir resíduos com elevada qualidade [27].

Com o auxílio de um equipamento móvel com garra é possível transportar os resíduos da zona de armazenamento para uma zona onde é feita uma trituração primária que diminui significativamente as suas dimensões, apresentando assim um aspeto mais homogêneo. De seguida, os resíduos são transportados através de um tapete rolante para um separador magnético, onde os materiais magnéticos são separados e encaminhados para uma unidade de armazenamento para posteriormente sofrerem reciclagem, atendendo ao seu valor económico. Para rejeitar os

metais não magnéticos existentes na fração do CDR, esta é submetida a uma separação não magnética, por corrente Eddy. Após esta operação, os resíduos seguem para um tambor cilíndrico rotativo (*trommel*), onde é feita uma separação com base na distribuição de tamanho das partículas, sendo rejeitado o material inferior a 15mm, considerado inerte (fração fina).

Após o *trommel* e na subsequente tela transportadora é feita uma triagem manual por um operário, cuja função é retirar alguns resíduos que, porventura, não tenham sido devidamente separados nas operações unitárias anteriores. Depois desta etapa, os resíduos são encaminhados para uma separação gravimétrica e densimétrica que ocorre através de um separador de ar, onde a fração leve (papel, cartão, plástico, têxteis e madeira), usualmente com maior poder calorífico, é separada da fração pesada (vidros, pedras, etc.), considerada refugo [27].

Com o auxílio de um sensor NIRS, através da separação infravermelha, os materiais inertes e também os componentes altamente clorados, tais como plástico PVC, são separados da fração leve. É de referir que, tanto esta técnica como a separação não magnética, são frequentemente usadas noutros países, não sendo ainda realizadas em Portugal.

O último passo do processo de tratamento mecânico consiste numa nova trituração que permite obter partículas com um tamanho não superior a 30mm. Posto isto, o CDR produzido é armazenado.

Com este tipo de preparação pretende-se que o CDR produzido possua características ideais para a maximização do rendimento térmico de combustão, diminuição do processo de corrosão dos fornos e redução dos níveis de emissões [29].

#### **2.1.7. Influência da qualidade do CDR na produção de cimento**

O CDR na indústria cimenteira acarreta alguns problemas técnicos, não obstante ser vantajoso a nível económico. A combustão deste tipo de combustíveis é precursora de formação de depósitos, incrustações, corrosão, instabilidade da chama e, por vezes, combustão incompleta.

**Formação de depósitos, incrustações e corrosão.** As colagens de material são devidas à presença de metais alcalinos (especialmente potássio), cloro e enxofre no combustível alternativo. Quando os compostos alcalinos, tais como  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  reagem com o cloro, podem danificar sistemas de conversão termo químicos, originando incrustações na superfície dos recuperadores de calor, turbinas, entre outros [30].

O teor de cloro é relativamente elevado no CDR, sobretudo no policloreto de vinil (PVC), comparativamente aos combustíveis fósseis [31]. Os cloretos de sódio e de potássio (NaCl, KCl) formados, podem volatilizar à temperatura de clínquerização e depositar-se nas zonas de temperatura mais baixa do forno. Esta deposição pode originar as chamadas condições “pegajosas”, formar anéis no interior do forno e depósitos no pré aquecedor. O cloro funciona também como precursor de problemas operacionais no cimento associados à corrosão, especialmente quando no cimento são incorporadas estruturas de aço [32].

Um baixo teor de enxofre é uma das características desejáveis no CDR, por este contaminar alguns compostos produzidos no forno, por exemplo cal. Na zona de calcinação do forno, o carbonato de cálcio é convertido em óxido de cálcio (cal), que pode reagir com os óxidos de enxofre para formar sulfito ( $\text{CaSO}_3$ ) e sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ). A incorporação de compostos de enxofre no clínquer limita a capacidade do fabricante de cimento de adicionar sulfato de cálcio (por exemplo, gesso) para controlar o tempo de endurecimento do cimento [32].

As cinzas provenientes da combustão do CDR são depositadas no clínquer para produção de cimento e apresentam baixas percentagens em enxofre ( $\text{SO}_3$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e elevadas em óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), comparativamente às cinzas dos combustíveis fósseis. Na combustão do CDR verifica-se uma maior produção de cinzas por unidade de energia, sendo necessário averiguar a qualidade do produto final [32]. É desejável que o CDR possua uma reduzida percentagem de inertes, consequentemente menor quantidade de cinzas, refletindo-se num maior poder calorífico e menor influência na qualidade do produto final.

**Desempenho dos combustíveis.** Relativamente à eficiência da combustão, o petcoque origina chamas curtas e uma combustão quase completa, por ser consumido à saída do queimador. No caso do CDR, as chamas são longas, uma vez que a combustão ocorre na extensão do forno, em zonas mais afastadas da saída do queimador, não ocorrendo uma combustão completa de todas as partículas. As que não sofrem combustão são inseridas no clínquer [33].

O tamanho da partícula também influencia o desempenho do combustível. Quanto mais finas as partículas, mais rápida a combustão, resultando em temperaturas de chama mais altas próximo do queimador e mais baixas em zonas mais distantes da saída do queimador. Neste caso, a humidade evapora mais rapidamente e a libertação de voláteis inicia mais cedo [34].

Quanto maior for o teor de humidade no combustível menor será o seu poder calorífico e mais tempo leva a iniciar a combustão, que se estende ao longo do forno para zonas mais distantes da saída do queimador. Pode conduzir a problemas relacionados com a estabilização da chama, tornando-se instável, ocorrendo em maior escala uma combustão incompleta que se reflete numa



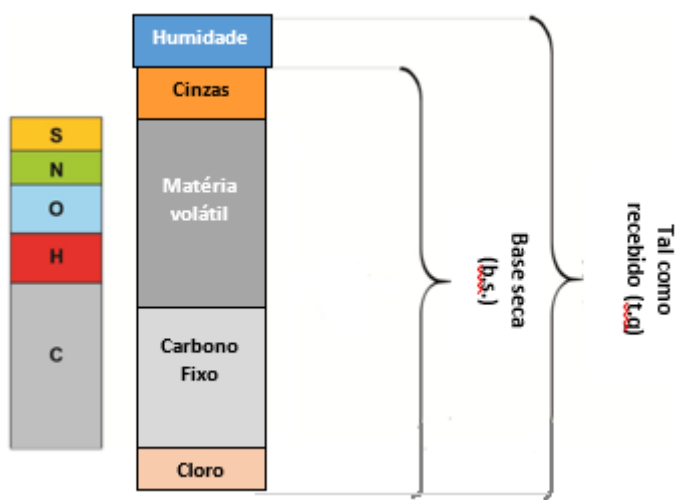
menor eficiência na combustão. Para evitar esta situação são necessárias temperaturas mais elevadas e tempos de residência mais longos para que todo o combustível seja queimado. Se as partículas não forem completamente queimadas, podem dar origem a depósitos e incrustações adicionais no forno [34].

### 2.1.8. A importância do poder calorífico

A energia libertada na combustão completa dos combustíveis, normalmente designada por poder calorífico, é uma das suas características mais importantes. No sistema internacional, o poder calorífico é expresso em J/kg, podendo também ser expresso em cal/g ou KJ/Kg. Pode ser medido a volume constante, quando utilizada uma bomba calorimétrica, tal como se efetua no laboratório da AVE, ou a pressão constante, caso se utilize um calorímetro de gás, sendo este aplicável a combustíveis gasosos [35].

O poder calorífico pode ser apresentado como poder calorífico superior (PCS) ou poder calorífico inferior (PCI). Na bomba calorimétrica a água formada durante a combustão do CDR é condensada e o calor é recuperado, sendo desta forma possível obter o PCS, que considera o calor latente de condensação da água. O PCI é calculado através da diferença entre o PCS e o calor latente de condensação da água formada na queima do hidrogénio contido no combustível [36, 37].

Como se pode observar na Figura 2.7, o PCI b.s. admite que o combustível está isento de humidade, enquanto que o PCI t.q. tem em conta o teor de humidade do combustível tal como recebido, sendo por isso o seu valor inferior ao do PCI b.s..



**Figura 2.7** - Diferentes bases de determinação nos combustíveis. [38]

Nos fornos das cimenteiras o PCI do CDR tal como é recebido (PCI t.q.) é a medida indicada para caracterizar o potencial energético dos combustíveis, por melhor retratar a qualidade deste tipo de combustíveis.

Atualmente, é cada vez mais necessário ter um conhecimento prévio do poder calorífico dos combustíveis alternativos, antes da sua introdução nos fornos das cimenteiras, o que facilita o correto doseamento entre resíduos/combustível fóssil (petcoque) e pondera a viabilidade da substituição dos combustíveis fósseis por alternativos.

O método expedido de determinação do PCI, proposto na presente dissertação, faculta uma estimativa dos parâmetros que caracterizam o CDR, antes destes serem submetidos a análises laboratoriais que obedecem a Normas Europeias. Este método possibilita um controlo da qualidade e uma melhoria do respetivo processo produtivo dos resíduos antes da sua introdução nos fornos das cimenteiras.

No desenvolvimento deste método expedido foi necessário proceder a tratamentos estatísticos dos dados disponíveis nos dois últimos anos de produção dos diferentes produtores, obtendo-se uma regressão linear entre o poder calorífico em função de alguns parâmetros físicos (variáveis explicativas).

## **2.2. Análise estatística**

Na estatística seleciona-se uma parte da população, denominada amostra, que é de extrema importância, por permitir extrapolar para a população inteira as conclusões retiradas do estudo da amostra, minimizando gastos de tempo e dinheiro. Esta amostra deve ser representativa da população da qual foi extraída, para que as amostras futuras possam ter características idênticas às atuais.

### **2.2.1. Correlação e regressão linear**

Na indústria há cada vez mais necessidade em verificar se a alteração da variável independentes (X) afeta ou não a variável dependente (Y). Na regressão simples a análise da relação é realizada apenas entre duas variáveis, enquanto que na múltipla o estudo envolve mais do que duas variáveis [39].

Uma primeira abordagem é efetuada através da observação de um diagrama de dispersão, que consiste numa representação gráfica do conjunto de dados num referencial cartesiano, e fornece uma ideia inicial da possível associação entre as diferentes variáveis. A correlação entre

duas variáveis é observada através da relação estatística, como a covariância (medida da variação conjunta das variáveis) neste tipo de diagrama. Quando a intensidade de uma variável é acompanhada tendencialmente por alterações na intensidade da outra, no mesmo sentido, ocorre uma correlação positiva. Caso essa tendência seja em sentido inverso, isto é, para valores de X crescentes, observam-se valores de Y tendencialmente decrescentes, a correlação é negativa. Se os pontos não tiverem uma direção definida, encontrando-se dispersos no diagrama, a correlação é nula e as variáveis não são correlacionadas [40].

O coeficiente de correlação de Pearson, representado na Equação 4 por  $r$ , é outra abordagem utilizada no estudo do comportamento conjunto das variáveis X e Y, que mede o grau de associação linear entre as variáveis, sendo um valor numérico compreendido entre -1 e +1, como é possível verificar na Tabela 2.2 [39].

**Tabela 2.2** - Interpretação do valor do coeficiente de correlação. [39]

<b>Valor do Coeficiente de Correlação</b>	<b>Direção e Força da Correlação</b>
-1.0	Perfeitamente negativa
-0.8	Fortemente negativa
-0.5	Moderadamente negativa
-0.2	Fracamente negativa
0.0	Sem associação
+0.2	Fracamente positiva
+0.5	Moderadamente positiva
+0.8	Fortemente positiva
+1.0	Perfeitamente positiva

No caso do alinhamento perfeito dos dados ao longo de uma reta com declive positivo obtém-se uma correlação linear perfeita e um  $r = 1$ . Caso o declive seja negativo, o  $r = -1$  e obtém-se uma correlação linear negativa perfeita [39].

$$r = \frac{S_{X,Y}}{S_X S_Y}$$

**Equação 4** - Coeficiente de correlação linear de Pearson.

Onde

$$S_{X,Y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n - 1}$$

**Equação 5** - Covariância amostral.

$S_{X,Y}$  é a covariância amostral entre as variáveis X e Y;  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são as médias aritméticas de cada uma das variáveis; n é a dimensão da amostra;  $x_i$  e  $y_i$  são as observações do par amostral ( $x_i$ ,  $y_i$ ).

$S_X$  e  $S_Y$  são os desvios padrão das amostras e calculam-se pelas Equações 6 e 7, respetivamente:

$$s_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

**Equação 6** - Desvio padrão de X.

$$s_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

**Equação 7** - Desvio padrão de Y.

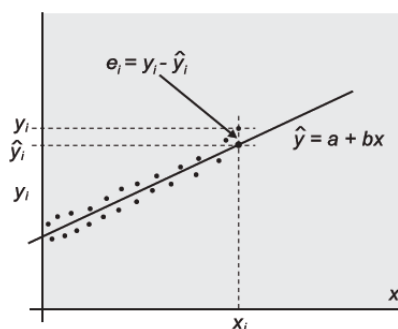
O modelo de regressão linear tem como objetivo obter uma equação que melhor se ajuste aos valores observados da variável dependente, em função da variação da variável independente e é expresso por [39]:

$$Y = \alpha + \beta x + e$$

**Equação 8** - Equação da reta do modelo de regressão linear simples.

onde Y é a variável dependente; X a variável independente;  $\alpha$  constante de regressão que representa a interceção da reta com o eixo dos Y;  $\beta$  coeficiente de regressão que mostra a inclinação da reta; e indica os erros da regressão.

Existem vários métodos para ajustar uma regressão linear entre X e Y, sendo o método dos mínimos quadrados o mais usual, porque minimiza a soma dos quadrados das distâncias entre os pontos do diagrama e os respetivos pontos na reta de regressão estimada, constatando-se uma relação funcional entre X e Y, com um mínimo erro possível, como é ilustrado na Figura 2.8 [39].



**Figura 2.8** - Linha de regressão. [41]

A distância entre o valor observado e o valor estimado através da reta de regressão é dado por  $e_i$ , também conhecido por resíduo, ou seja:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i$$

**Equação 9** – Erro/Resíduo do método dos mínimos quadrados.

$y_i$  é o valor observado da variável dependente sendo  $\hat{y}_i$  o seu valor estimado.

**Coefficiente de Determinação.** O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é uma interpretação representativa do coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ), estando relacionados através da seguinte equação:

$$r = \pm\sqrt{R^2}$$

**Equação 10** - Relação entre  $r$  e  $R^2$ .

O  $R^2$  fornece uma informação auxiliar do resultado da análise da variância da regressão sobre a variância total:

$$R^2 = \frac{SQReg}{SQTotal} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

**Equação 11** - Coeficiente de Determinação.

onde  $SQReg$  é a soma dos quadrados devidos à regressão e  $SQTotal$  é a soma total dos quadrados.

O valor de  $R^2$  pode estar compreendido no intervalo de  $[0 ; 1]$ ; quando este adquire o valor de 1, significa que o modelo proposto é perfeito, verificando-se que todos os pontos observados se situam sobre a reta de regressão e não ocorrem desvios em torno da função estimada, tratando-se de um ajuste perfeito, onde as variações da variável  $Y$  são totalmente explicadas pelas variações da variável  $X$ . No caso de  $R^2 = 0$ , significa que as variações de  $Y$  são aleatórias e explicadas por outros fatores diferentes da variável  $X$  [39]. Nas indústrias, por se utilizarem dados reais no tratamento estatístico, torna-se difícil atingir um valor de  $R^2=1$ .

### 2.2.2. Testes de Hipóteses e Intervalos de Confiança

A adequabilidade da equação de regressão é efetuada através de testes de hipóteses e de intervalos de confiança. Os testes de hipóteses são realizados sobre o coeficiente angular  $\beta$  do modelo de regressão linear, onde se assume que os termos do erro  $e_i$  têm distribuição normal e são independentemente distribuídos com média zero e variância constante  $\sigma^2$ . As hipóteses que

se pretendem testar são a nula, onde não existe relação linear, logo o modelo é não significativo e como tal não deve ser utilizado ( $H_0: \beta=0$ ), ou a hipótese alternativa, onde se verifica existência de relação linear ( $H_1: \beta \neq 0$ ). Utiliza-se a estatística de teste t-Student (Equação 12) atendendo ao facto do desvio padrão da população ser desconhecido e da necessidade de avaliar se o coeficiente de Pearson é significativo:

$$T = \frac{b - \beta}{S_b} \sim N(0; 1)$$

**Equação 12** - Estatística t-Student.

onde  $b$  representa a inclinação estimada a partir dos dados amostrais,  $\beta$  a inclinação da reta população e  $S_b$  o erro padrão da inclinação, dado por:

$$S_b = \sqrt{\frac{S_e^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

**Equação 13** - Erro padrão da inclinação.

sendo

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

**Equação 14** - Erro padrão do erro.

Caso  $t \geq t_{1-\frac{\alpha}{2}, n-2}$  onde  $t_{1-\frac{\alpha}{2}, n-2}$  é o valor de t-Student para um nível de significância  $\alpha$  (teste bilateral) e  $(n-2)$  são os graus de liberdade, a hipótese nula,  $H_0$ , é rejeitada [41].

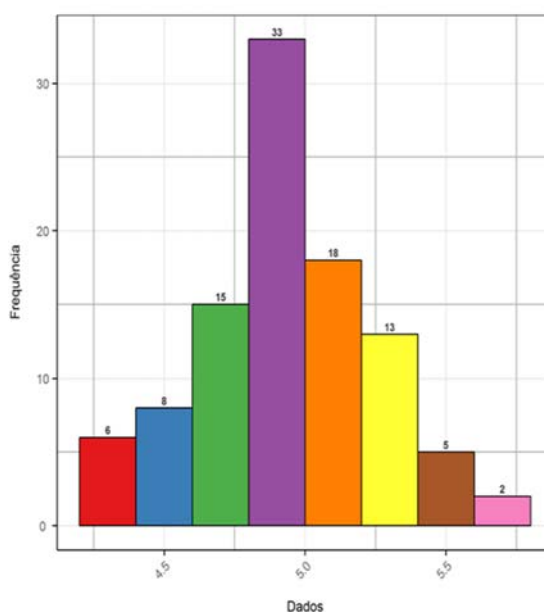
O *p-value* é uma forma alternativa de analisar o resultado do teste de hipóteses, medindo a evidência que os dados fornecem a favor de  $H_0$ . Quanto menor for o *p-value*, maior é a evidência de rejeição da hipótese nula [40].

Normalmente, o valor estimado de um parâmetro da população nem sempre coincide com o seu valor verdadeiro. Como tal, é necessário determinar um intervalo de confiança que faculte um intervalo de elevada confiança de valores do parâmetro em estudo, de acordo com os dados amostrais. Em testes estatísticos e assumindo a veracidade de todas as suposições envolvidas, é usual recorrer-se a um nível de significância ( $\alpha$ ) de 5%, que corresponde a intervalos de confiança de 95%, uma vez que neste intervalo a confiança de que o verdadeiro valor do parâmetro esteja nele contido, é de 95% [42].

Na prática, realizam-se testes estatísticos à amostra, de maneira a estimar os verdadeiros valores da população, designados por parâmetros.

### 2.2.3. Histogramas e Diagramas de Caixa e Bigodes

O histograma dá uma indicação da distribuição de dados e através da sua construção é possível realizar um estudo prévio acerca da sua normalidade [43]. A representação gráfica é feita em colunas, onde a base e a altura de cada retângulo representa, respetivamente, a classe do parâmetro em estudo e a frequência absoluta com que o valor da classe aparece no conjunto de dados, como visível na Figura 2.9 [44].



**Figura 2.9** – Histograma.

Para construir um diagrama de caixa e bigodes, também comumente designado por *Boxplot* é necessário ordenar os dados por ordem crescente e determinar os três quartis, pontos que dividem o conjunto de dados em quatro partes iguais, onde o 1º, 2º e 3º quartis correspondem, respetivamente, a 25, 50 e 75% dos dados. O 2º quartil é conhecido pela mediana e equivale ao valor central, caso o conjunto de dados seja ímpar, ou à média entre os dois valores centrais, se o conjunto de dados for par [45], podendo também ser calculado pela seguinte equação [46]:

$$2^{\circ} \text{ Quartil} = \frac{2n + 2}{4}$$

**Equação 15** - 2º Quartil.

Para determinar o 1º e 3º quartis aplicam-se as equações [46]:

$$1^{\circ} \text{ Quartil} = \frac{n + 2}{4}$$

**Equação 16** - 1º Quartil.

$$3^{\circ} \text{ Quartil} = \frac{3n + 2}{4}$$

**Equação 17** - 3º Quartil.

Com os valores do 1º e 3º quartis calcula-se a amplitude interquartil (AIQ), dada pela Equação 18, que representa uma medida de dispersão [45]. Essa amplitude da caixa do *Boxplot* diz respeito a 50% do conjunto dos valores.

$$AIQ = Q_3 - Q_1$$

**Equação 18** - Amplitude interquartil.

Posteriormente, determinam-se o limite inferior (LI) e superior (LS), através das Equações 19 e 20, respetivamente [47].

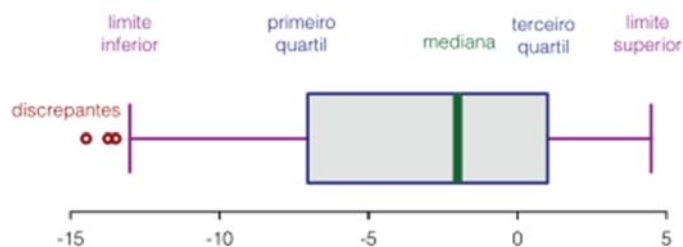
$$LI = Q_1 - 1,5 \times AIQ$$

**Equação 19** - Limite inferior.

$$LS = Q_3 + 1,5 \times AIQ$$

**Equação 20** - Limite superior.

Também é notório a existência de *outliers*, valores discrepantes que estão muito afastados da maioria dos dados, isto é, valores abaixo de LI ou acima de LS. Todos estes conceitos estão ilustrados na Figura 2.10 [48].



**Figura 2.10** - Constituintes do *Boxplot*. [48]

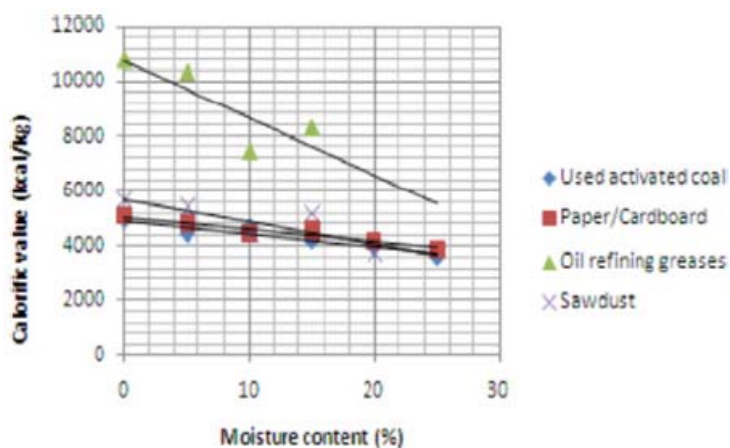


### 3. Revisão Bibliográfica

Estudos anteriores foram efetuados, no sentido de determinar o poder calorífico de resíduos, tendo por base análises elementares, análises à humidade e ao teor de cinzas, que se refletem nos artigos “Combustion characteristics of different biomass fuels”, Ayhan Demirbas 2003, “Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data”, Azevedo 2004, para resíduos como a biomassa [49],[35]. Estudos semelhantes foram realizados em resíduos sólidos urbanos, como constam nos artigos “Characterization of Singapore RDF resources and analysis of their heating value”, Zhao *et al* 2015 e “Effect of organic matter and moisture on the calorific value of solid wastes: An update of the Tanner diagram”, Symeonidis *et al* 2013 [50],[51]. Atendendo à impossibilidade de realizar análises elementares no laboratório da AVE e, como o caso de estudo da presente dissertação incide apenas no CDR de origem industrial, a reflexão incidiu sobre os artigos abaixo descritos, uma vez que estes têm por base resíduos industriais.

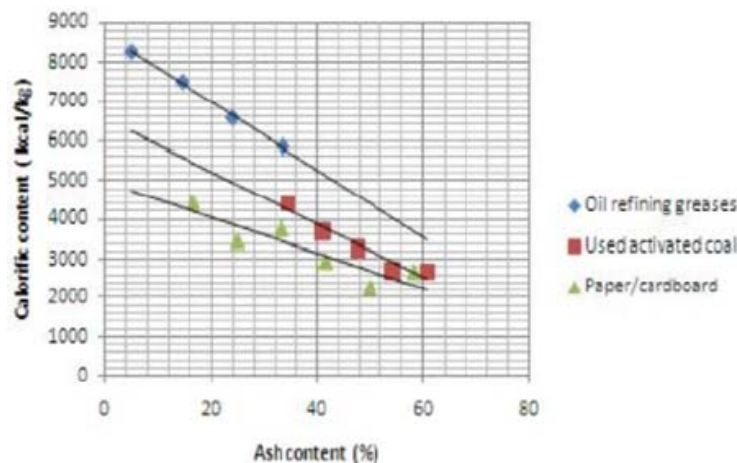
Foram realizados estudos numa mistura de vários resíduos industriais, tais como papel/cartão, plásticos, resíduos perigosos (óleos derivados da refinação do petróleo) e carvão vegetal, em 2013, por G. Bouabid *et al*, com o objetivo de determinar uma relação entre o poder calorífico em função da humidade e do teor de cinzas. A medição do poder calorífico foi efetuada por calorimetria num calorímetro de bomba, enquanto que o teor de humidade foi obtido através da perda de massa da água no combustível após secagem numa estufa, até obtenção de uma massa constante. O teor de cinzas foi calculado através da massa do resíduo após combustão do composto orgânico numa mufla, a uma temperatura máxima de 815°C [52].

A influência da humidade no poder calorífico é apresentada na Figura 3.1, onde é visível que o poder calorífico diminui à medida que o teor de humidade aumenta, podendo esta redução ser atribuída à quantidade de energia dissipada para evaporar a água dos resíduos.



**Figura 3.1** - Influência do teor de humidade no poder calorífico de diferentes materiais. [47]

A influência das cinzas no poder calorífico é apresentada na Figura 3.2, onde o poder calorífico diminui quando o teor de cinzas aumenta. Estes autores concluíram que resíduos com um alto conteúdo orgânico apresentam baixo conteúdo mineral (cinzas) e elevado poder calorífico.



**Figura 3.2** - Influência do teor de cinzas no poder calorífico de diferentes materiais. [52]

Diego Garcés *et al*, em 2015 fizeram estudos sobre a adequação de três diferentes resíduos não recicláveis, veículos em fim de vida útil, embalagens e resíduos volumosos, para posterior utilização como combustíveis sólidos recuperados num forno da cimenteira, próximo das instalações da Cogersa. O estudo incidiu em dois períodos diferentes do ano (novembro 2013 e abril 2014). A classificação e caracterização destes resíduos foi feita após a sua separação em diferentes frações: plásticos, materiais celulósicos, embalagens e têxteis. Neste trabalho realizaram-se análises elementares e determinou-se o teor de humidade, de cinzas, de metais pesados, de cloro, bem como o valor do PCI de cada uma dessas frações. O PCI dos resíduos em base húmida variou entre 10 e 42 MJ/kg [53].

Após medição do teor de cinzas na mufla, foi feita a análise elementar com o auxílio de um analisador elementar (Elementar Vario EL), tendo-se obtido os valores do carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, de acordo com a norma EN 15407. O teor de oxigénio necessário para o cálculo do poder calorífico superior utilizado na equação dos modelos empíricos foi obtido através da Equação 21:

$$O \text{ (wt.\%)} = 100 - H \text{ (wt.\%)} - C \text{ (wt.\%)} - N \text{ (wt.\%)} \\ - S \text{ (wt.\%)} - \text{Ash (wt.\%)}$$

**Equação 21** - Determinação elementar do oxigénio.

Seguiram as normas EN 15408 e 15400 para adquirirem, respetivamente os valores do teor de cloro e do PCS.

Conhecido o teor de hidrogénio, oxigénio e azoto e assumindo que toda a água da amostra está presente como vapor de água, após a sua combustão, Diego Garcés *et al*, utilizaram a Equação 22 para calcular o PCI.

$$\text{LHV}_{\text{wet}} = [\text{HHV}_{\text{dry}} - 212.2\text{H}_{\text{dry}} - 0.8(\text{O}_{\text{dry}} + \text{N}_{\text{dry}})](1 - W/100) - 0.02443W$$

**Equação 22** - Determinação do PCI.

Onde  $\text{LHV}_{\text{wet}}$  e  $\text{HHV}_{\text{dry}}$  são, respetivamente, o poder calorífico inferior em base húmida (PCI b.s.) e poder calorífico superior em base seca (PCS b.s.) para cada amostra, expresso em kJ/kg;  $\text{H}_{\text{dry}}$ ,  $\text{O}_{\text{dry}}$  e  $\text{N}_{\text{dry}}$  são, respetivamente, as percentagens em massa de hidrogénio, oxigénio e azoto em base seca, respetivamente;  $W$  é o teor de humidade em massa em cada amostra.

A Tabela A. 1 do Anexo A mostra os valores médios obtidos para a análise elementar e os teores de cinzas e humidade das frações consideradas neste estudo. Estes autores concluíram que o resíduo que apresenta maior teor de humidade é a fração de plástico dos ELV (veículos em fim de vida útil) recolhida em abril de 2014, de acordo com a pluviosidade sentida nesse período de tempo. A humidade é um fator fortemente influenciado pelas condições de fabrico e atmosféricas.

Estes autores concluíram que, quanto maior fosse a percentagem de carbono e hidrogénio, maior seria o PCI. Em contrapartida, os resíduos com maior teor de oxigénio e cinzas apresentam PCI mais baixo. Como é visível nas Tabelas A.1 e A.2 do Anexo A.

Para efeitos de comparação com os modelos empíricos, Diego Garcés *et al*, selecionaram um resíduo global com uma composição fracionária média entre os dois períodos do ano analisados. Na Tabela 3.1 estão apresentados quatro modelos empíricos utilizados para descrever o PCS em função da composição elementar.

**Tabela 3.1** - Determinação do PCS através de modelos empíricos em dois períodos diferentes.

Model	Equation	November 2013		April 2014	
		SSR <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	SSR <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>
Dulong	$\text{HHV} = 81\text{C} + 342.5(\text{H} - \text{O}/8) + 22.5\text{S} - 6(9\text{H} - \text{W})$	13,119,441	0.858	34,003,587	0.707
Scheurer-Kestner	$\text{HHV} = 81(\text{C} - 3/4\text{O}) + 342.5\text{H} + 22.5\text{S} + 57(3/4\text{O} - 6(9\text{H} - \text{W}))$	8,332,580	0.865	21,923,627	0.693
Steuer	$\text{HHV} = 81(\text{C} - 3/8\text{O}) + 57(3/8\text{O}) + 345(\text{H} - \text{O}/10) + 25\text{S} - 6(9\text{H} - \text{W})$	13,254,878	0.857	34,203,358	0.708
Chang	$\text{HHV} = 8561.11 + 179.72\text{H} - 63.89\text{S} - 111.17\text{O} - 91.11\text{Cl} - 66.94\text{N}$	49,042,395	0.443	10,624,486	0.828

C, H, O, S, W, Cl and N: carbon, hydrogen, oxygen, sulfur, moisture, chlorine and nitrogen content (wt.%).

<sup>a</sup> Sum of the squares of the residuals.

Nas equações de Dulong, Scheurer-Kestner e Steuer, o carbono, o hidrogénio, o oxigénio e o enxofre são os principais preditores do poder calorífico, enquanto que no modelo de Chang o carbono não é um preditor, sendo substituído por cloro e azoto. Nestas equações o hidrogénio é o

que apresenta maior contribuição relativa para a previsão do PCS, seguido do carbono e do oxigénio, à exceção do modelo de Chang, uma vez que o carbono não está incluído na sua correlação.

O modelo Scheurer-Kestner é o mais ajustado para as frações de resíduos recolhidas no período de novembro de 2013, por apresentar menor valor da soma dos quadrados dos erros (SSR) e maior valor de  $R^2$ , sendo o modelo de Chang o melhor no período de abril de 2014, por conter duas amostras com alto teor de cloro (embalagens e têxteis).

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Materiais

Os materiais analisados pertencem à fileira dos combustíveis derivados de resíduos (CDR) provenientes de vários produtores. A configuração do CDR é do tipo *fluff*, e é uma mistura heterogênea e compacta constituída por diferentes frações de papel, cartão, plástico, borracha, esponjas, esferovite, têxteis, estilha de madeira, com dimensões iguais ou inferiores a 30mm. Por vezes surgem alguns contaminantes, pedras, vidros e metais na sua composição, causadas por ineficiências da linha de produção.

#### 4.1.1. Recolha das amostras de CDR

Para que o método de amostragem seja o mais representativo possível, a amostra de CDR deveria preferencialmente ser retirada de um fluxo em movimento. Na prática, o estabelecimento de métodos de amostragem mecânicos que cumpram os objetivos dos planos de amostragem definidos na norma EN 15442 são bastante complexos. Neste contexto, recorre-se à recolha manual de material transportado em camiões ou armazenado em pilha.

**Amostragem de CDR em camiões.** Às cimenteiras chegam diariamente camiões de CDR, provenientes dos diferentes produtores. Para cada produtor, a cimenteira efetua a amostragem a um só camião, de entre os vários que chegam, sendo este escolhido de forma aleatória. Do camião selecionado recolhem-se 5 incrementos, que equivalem a 5 recolhas efetuadas com uma pá em diferentes pontos da caixa do camião, alternadamente do topo, meio e fundo, de maneira a garantir a máxima representatividade da amostra.

A quantidade de cada incremento deve ser suficiente para que, no final da semana, cada amostra composta (referente a cada produtor) seja representativa de todas as cargas recebidas.

A constituição do lote semanal corresponde à soma das amostras diárias (5 incrementos) por produtor, recolhidas ao longo da semana, ou seja, um lote semanal corresponde a 25 incrementos (5 dias da semana x 5 incrementos diários).

Na cimenteira, os incrementos diários recolhidos devem ser armazenados em sacos fechados, por produtor. No final da semana, cada amostra composta produzida pela cimenteira deverá ser devidamente homogeneizada e dividida em duas amostras iguais, uma para a AVE e outra para a cimenteira em questão, sendo cada saco final constituído por cerca de 800 g. Estes dois sacos de amostras idênticas devem estar inequivocamente identificados com o tipo de

material, o produtor em causa e o período de amostragem correspondente. Cada entidade (cimenteira e AVE) analisa a amostra do seu saco no seu próprio laboratório.

O procedimento acima descrito encontra-se esquematizado no Anexo B. Contudo, apresenta alguns desvios relativamente à norma EN 15442, devido à realidade prática e exequibilidade (tempo e recursos). Segundo a norma, as amostras devem ser retiradas de todos os camiões e não de um só, sendo 24 o número mínimo de incrementos. Caso a amostragem não seja realizada em todos os 5 dias da semana, a amostra por camião deverá ser executada com o nº de incrementos necessários de modo a perfazer os 24 numa semana.

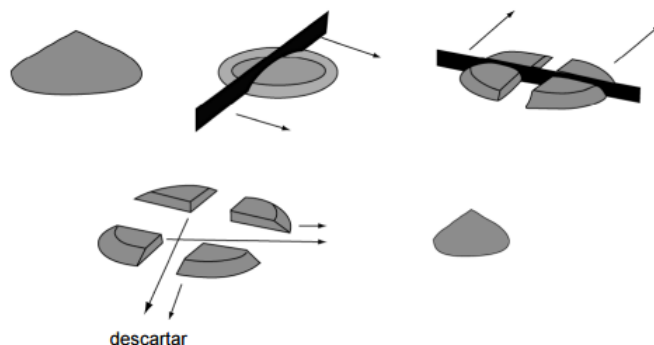
**Amostragem de CDR em pilha.** Ao contrário da amostragem efetuada em camiões, a colheita dos vários incrementos para a constituição da amostra do CDR em pilha é efetuada, normalmente, uma única vez na semana pela empresa AVE.

Devido a constrangimentos de espaço, tempo e disponibilidade de pessoal e equipamentos, não é exequível rearranjar a pilha, de modo a possibilitar a recolha de incrementos de todos os pontos da pilha de CDR. Outra das limitações deste tipo de amostragem é a falta de tempo para a colheita manual dos 24 incrementos de pontos diferentes da pilha. Como tal, esta amostra deve ser constituída por, no mínimo, 5 incrementos retirados de diferentes pontos da pilha, isto é, colhidos a diferentes alturas relativamente ao nível do piso, de modo a equiparar-se a um camião a entrar na fábrica.

A amostra final deve apresentar um peso com cerca de 800g, para a fileira de CDR com tamanho igual ou inferior a 30 mm.

#### **4.1.2. Preparação da amostra**

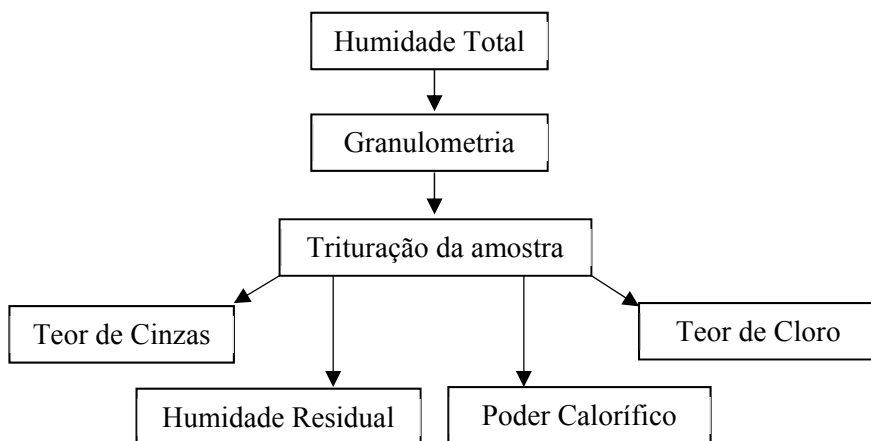
O processo inicia-se com a homogeneização manual de uma amostra de CDR, que deve ser colocada e espalhada sobre uma superfície dura e limpa. Através do método do esquartejamento, o material é misturado cuidadosamente, com o auxílio de uma pá, dos bordos para o centro, formando-se uma pilha cónica, onde as partículas são distribuídas igualmente por toda a superfície do cone. Tem-se em atenção a minimização de perdas e contaminações. Repete-se este processo 3 vezes e na última vez achata-se o cone, formando uma camada que se divide em quatro partes iguais, através de duas diagonais perpendiculares entre si. De seguida, descartam-se dois quartos opostos da camada. A Figura 4.1 esquematiza o processo de esquartejamento de uma amostra, garantindo que todas as subamostras apresentem as mesmas propriedades e composição da amostra de CDR original.



**Figura 4.1** - Processo de esquadramento de uma amostra.

## 4.2. Métodos analíticos

Após a preparação da amostra, são realizadas diversas etapas de análise no laboratório da AVE, como consta no fluxograma da Figura 4.2. O início do procedimento laboratorial consiste na determinação do teor da humidade total, seguindo-se a distribuição granulométrica e a trituração da amostra. Finda a trituração, a amostra em pó é recolhida diretamente num frasco e submetida à análise dos seguintes parâmetros: teor de cinzas, humidade residual, poder calorífico e teor de cloro.



**Figura 4.2** - Fluxograma das etapas experimentais da amostra de CDR.

### 4.2.1. Humidade Total

A humidade total é a quantidade de água existente no combustível CDR e a sua determinação tem por base a norma EN 15414-2, onde a massa da amostra deve ser no mínimo

de 300g, sendo preferível, sempre que possível, que seja superior a 500g. O tabuleiro que contém a amostra não deve ficar totalmente cheio, permitindo que toda a amostra fique igualmente seca.

Efetua-se a pesagem numa balança de 4kg, modelo AS 110/X Radwag, com uma precisão de 0,1g. A primeira pesagem é efetuada com o tabuleiro vazio ( $m_1$ ); depois tara-se a balança e coloca-se a massa da amostra húmida, tal e qual, em camada pouco espessa e pesa-se de novo. A secagem da amostra é feita por um período mínimo de 4h, numa estufa Venticell 111 MMM Group, ventilada e controlada a uma temperatura de  $105 \pm 2$  °C. Findo este tempo, efetuam-se pesagens a quente com intervalos de 60 minutos, até se obter uma massa constante ( $m_3$ ).

As pesagens são realizadas a quente, num intervalo de tempo de 10 a 15 segundos após retirar da estufa, para evitar a absorção da humidade do ar, uma vez que as amostras são bastante higroscópicas.

A humidade total da amostra é dada pela expressão da Equação 23 que se baseia na medição da perda de massa de água no CDR:

$$\text{Humidade Total (\%)} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (23)$$

$m_1$  – Massa do tabuleiro vazio (g);

$m_2$  – Massa do tabuleiro vazio + massa da amostra tal e qual (g);

$m_3$  – Massa do tabuleiro vazio + massa da amostra seca (g).

A partir da 4ª hora de secagem na estufa, e para todas as medições da massa elaboradas nas horas seguintes, calcula-se através da fórmula da Equação 24, um desvio de 0,2% que permite determinar a constância da massa.

$$\text{Desvio} = \text{Massa t.q. (g)} \times \frac{\text{Humidade total (\%)}}{100} \times 0,002 \quad (24)$$

Massa t.q. – massa inicial introduzida no tabuleiro (g)

Humidade Total (%) – percentagem da humidade total referente à hora ( $t_i$ ) da análise.

O resultado da soma dos valores obtidos nas Equações 23 e 24 fornece o limite máximo do valor que a humidade da hora seguinte ( $t_i + 1$ ) pode atingir. Caso o valor da humidade da hora seguinte ( $t_i + 1$ ) exceda o limite máximo permitido da hora anterior ( $t_i$ ), é necessário colocar



novamente a amostra na estufa, e efetuar pesagens com intervalos de 60 minutos, de modo a validar a condição acima descrita, isto é, obtenção de massa constante.

#### **4.2.2. Granulometria**

Este método de análise serve para efetuar o controlo da qualidade da dimensão das partículas do material recebido pelos produtores, não sendo relevante para o estudo da presente dissertação.

Submete-se a amostra seca à crivagem, através de um processo automático de agitação horizontal, durante 5 minutos, seguido de pesagem manual do material retido em cada peneiro. A classificação das partículas foi feita através da dimensão decrescente dos vários peneiros, obedecendo à norma 15415-1:2011. Atualmente a AVE utiliza peneiros de 2,8mm, 5mm, 20mm, 25mm, 31,5mm, 45mm e 63mm.

A massa total de cada uma das frações deve ser expressa em percentagem, de acordo com a Equação 25.

$$M_{\text{fração}}(\%) = \frac{m_{\text{fração}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad (25)$$

$m_{\text{fração}}$  – Massa da fração retida no peneiro (g);

$m_{\text{total}}$  – Massa total da amostra (g).

#### **4.2.3. Trituração**

O objetivo desta etapa é reduzir a granulometria da amostra para dimensões iguais a 1mm, recorrendo a um moinho de facas (Figura 4.3 (A)) inserido no triturador. Esta função permite aumentar a representatividade da amostra para, posteriormente, se determinar a humidade residual, o poder calorífico, o teor de cinzas e o teor em cloro. Trata-se de um triturador universal Cutting Mill, ao qual está associado um aspirador tipo ciclone, de onde é extraída e recolhida diretamente num frasco a amostra em pó (Figura 4.3 (B)).



**Figura 4.3** - Sistema triturador constituído por moinho de facas (A) e aspirador (B).

Durante o processo de trituração é necessário ter em atenção o calor dissipado no moinho, que pode conduzir à perda de elementos voláteis, nomeadamente mercúrio. Caso se verifique um aquecimento gradual do moinho, deve reduzir-se o ritmo da alimentação e aumentar o intervalo de tempo entre as moagens. Para proteção do equipamento de moagem, os materiais muito duros como aço, pedras e metais, deverão ser retirados da amostra com o auxílio de pinças ou magnetos. A amostra deve ser introduzida no triturador de forma lenta, evitando o entupimento do equipamento.

#### 4.2.4. Humidade Residual

Após realizada a trituração, procede-se à determinação do teor de humidade residual tendo por base a norma EN 15414-3, com o objetivo de saber o teor de humidade existente no laboratório.

Pesa-se numa balança Mettler Toledo uma cápsula de alumínio vazia e uma quantidade mínima de 5g da amostra de CDR triturada. Coloca-se a cápsula na estufa ventilada e controlada a uma temperatura de  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , deixando secar a amostra por um período de 4 horas, após o qual se efetua a pesagem a quente, evitando assim a absorção da humidade do ar.

A humidade residual é dada pela Equação 26:

$$\text{Humidade Residual (\%)} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (26)$$

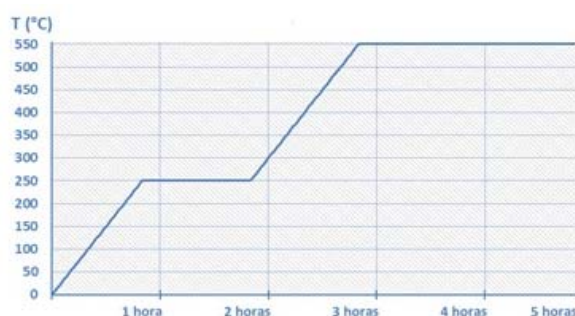
$m_1$  – massa da cápsula vazia (g);

$m_2$  – massa da cápsula vazia + massa da amostra triturada (g);

$m_3$  – massa da cápsula vazia + amostra seca decorridas 4 horas na estufa (g).

#### 4.2.5. Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma EN 15403:2011. A amostra triturada foi colocada na mufla Naberthem e submetida a diferentes temperaturas ao longo do tempo. A temperatura da mufla aumenta uniformemente ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) até atingir  $250 \pm 10^\circ\text{C}$  num período de 50 min, mantendo-se este patamar de aquecimento cerca de 1 hora. A elevação da temperatura foi gradual até atingir  $550 \pm 10^\circ\text{C}$ , durante um período de 1 hora, sendo este patamar de aquecimento mantido pelo menos 2 horas, como representado na Figura 4.4. Os patamares de aquecimento permitem que os constituintes voláteis possam deixar a amostra antes da sua ignição.



**Figura 4.4** - Patamares de aquecimento na mufla.

A partir da amostra triturada são executadas duas determinações (ensaio duplicado), obtendo assim dois valores para a percentagem de cinzas. O desvio padrão dos duplicados da mesma amostra não pode exceder o valor de 1,51 para que esta operação seja validada. Caso esta condição não se verifique, são feitas determinações (ensaio simples), até que o valor obtido através do cálculo do desvio padrão desse ensaio com um dos dois ensaios efetuados inicialmente seja inferior a 4,23%.

Determinação do teor de cinzas da amostra, em percentagem:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100 \times \frac{100}{100 - H_r} \quad (27)$$

$m_1$  – Massa do cadinho vazio (g);

$m_2$  – Massa da amostra tal e qual (g);

$m_3$  – Massa do cadinho + cinzas (g);

$H_r$  – Humidade residual da amostra (%).

Sendo os valores de  $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$  correspondentes à média das duas determinações (ensaio duplicado) da mesma amostra e  $\frac{100}{100 - H_r}$  o fator de correção relativo ao teor de humidade da amostra analisada.

#### 4.2.6. Poder Calorífico

De acordo com a Norma EN 15400:2011, as amostras trituradas e prensadas manualmente (Figura 4.5) em *pellets* são colocadas no cadinho de combustão e pesadas até atingirem uma massa compreendida entre 0,5 a 0,7g. A pelletização da amostra permite que a combustão seja uniforme e controlada, uma vez que se encontra compacta. De seguida, introduz-se a amostra no calorímetro 6400 Parr (Figura 4.6), assegurando a sua combustão completa.



**Figura 4.5** – Prensa manual Parr.



**Figura 4.6** - Calorímetro 6400 Parr.

No calorímetro coloca-se o valor da massa da amostra e no final do ensaio obtém-se o Gross Heat. O Gross Heat refere-se à soma da energia libertada no processo de combustão da amostra com a energia de dissolução do ácido sulfúrico e do ácido nítrico, resultantes da libertação do enxofre e do azoto que estão presentes na amostra. O Gross Heat é essencial para a determinação do poder calorífico superior da amostra, como se pode verificar através da Equação 28.

$$PCS (a. a., J/g) = GH (cal/g) \times 4,1868 - 42,9 \times \%N (a. a.) - 94,1 \times \%S (a. a.) \quad (28)$$

%N (a.a.) – Teor de azoto da amostra analisada;

%S (a.a.) – Teor de enxofre da amostra analisada;

4,1868 (J/cal) – Fator de conversão de cal/g para J/g.

Atendendo à impossibilidade de determinar o teor de azoto e enxofre presentes nas amostras, no laboratório da AVE é utilizada a média dos valores destes parâmetros, que foram fornecidos pela cimenteira Secil, diferindo de produtor para produtor. Como a percentagem de azoto presente nas amostras de CDR é ínfima, na prática, a parcela do azoto é eliminada, na Equação 28.

Obtém-se o poder calorífico superior em base seca, PCS (b.s.), multiplicando o PCS (a.a.) por um fator de correção relativo ao teor de humidade residual da amostra analisada, como se pode constatar na Equação 29.

$$PCS(b.s., J/g) = PCS(a.a., J/g) \times \frac{100}{100 - H_r} \quad (29)$$

Para calcular o valor do poder calorífico inferior em base seca, PCI (b.s.), é necessário conhecer o teor de hidrogénio da amostra seca que, tal como o enxofre, é fornecido pela cimenteira, variando de acordo com o produtor, sendo 0,4 a %S e 6,79 a %H, no caso do produtor A. Esse cálculo é dado pela Equação 30:

$$PCI(b.s., J/g) = PCS(b.s., J/g) - 206 \times \%H(b.s.) \quad (30)$$

Finalmente, para a obtenção do valor do poder calorífico inferior da amostra tal e qual, é necessário descontar ao PCI b.s. o efeito do teor da humidade total presente na amostra recebida, através da Equação 31, uma vez que o valor do PCI (b.s.), por não conter humidade, é superior ao valor do PCI (t.q.).

$$PCI(t.q., J/g) = PCI(b.s., J/g) \times (1 - 0,01 \times \%Hum_{total}) - 23,05 \times \%Hum_{total} \quad (31)$$

“A energia de vaporização da água (a volume constante) a 25°C é de 41,53 KJ/mol. Isto corresponde a 206,0 J/g para a fração mássica do hidrogénio a 1% na amostra combustível ou 23,05 J/g para a fração mássica da humidade a 1%” [54].

Tal como no método da determinação do teor de cinzas, neste os ensaios são também efetuados em duplicado. O limite de repetibilidade entre ensaios em duplicado não deverá exceder  $\pm 375$  cal/g. Em caso de desvio, o ensaio deve ser repetido.

#### 4.2.7. Teor de Cloro

A determinação do teor de cloro é dividida em dois passos:

- Combustão completa da amostra em atmosfera de oxigénio, numa bomba fechada sob pressão, do tipo Parr Combustion Apparatus, onde a totalidade do cloro presente na amostra é convertida em cloreto e absorvida e/ou dissolvida numa solução absorvente de KOH (0,2 M);
- Análise quantitativa dos cloretos nos produtos de combustão (teor de cloro), por titulação potenciométrica num titulador automático Easy Cl Mettler Toledo, usando  $\text{AgNO}_3$  (0,02 M) como titulante.

##### ➤ Combustão da amostra

Prensa-se cerca de 0,5 a 0,7g da amostra triturada, pesa-se a *pellet* produzida e regista-se a sua massa, colocando a *pellet* no cadinho de combustão.

No fundo da bomba de combustão introduz-se 10 mL da solução absorvente de KOH 0,2M. Posteriormente, coloca-se o cadinho com a amostra na bomba, assegurando que a tampa roscada fique totalmente fixa. No topo da bomba introduz-se oxigénio a uma pressão próxima de 30 atm e efetua-se a conexão elétrica entre a bomba e a unidade de ignição. Após estas etapas, introduz-se a bomba no banho de água de arrefecimento, como representado na Figura 4.7.



**Figura 4.7** - Conexão elétrica entre a bomba e a unidade de ignição e banho de água de arrefecimento.

A ignição da amostra efetua-se pressionando o botão de ignição durante cerca de 5 segundos. Aguarda-se no mínimo 3 minutos para que a bomba possa regressar à temperatura ambiente. De seguida, realiza-se de forma suave a despressurização da válvula, a um ritmo lento e uniforme, de modo a que a pressão atmosférica seja atingida num período de tempo superior a

1 minuto. Uma despressurização demasiado rápida e descontrolada pode conduzir a perdas da solução absorvente, adulterando o resultado final.

Para um balão volumétrico de 100mL, transfere-se a solução absorvente do interior da bomba, juntamente com a água destilada que serviu para lavar a superfície interior da bomba e o cadinho. Homogeniza-se e perfaz-se o volume do balão com água destilada.

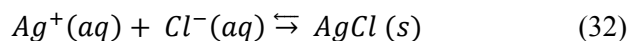
### ➤ Titulação Potenciométrica

Do balão volumétrico de 100mL com a solução preparada, retiram-se 40mL para um copo de titulação. Com o auxílio do titulador automático Easy CI Mettler Toledo (Figura 4.8) realiza-se a titulação potenciométrica onde, em agitação constante, se introduz gota a gota a solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) que se encontra na bureta, até atingir o ponto de equivalência a partir da diferença de potencial de uma célula eletroquímica.



**Figura 4.8** - Titulador automático.

A determinação do cloreto em solução é realizada através da sua reação com o ião prata produzindo-se cloreto de prata, um sal insolúvel que precipita quantitativamente:



Calculou-se o teor de cloretos da solução titulada através da Equação 33.

$$C_{\text{Cl}} = \frac{V_1 \times C_{\text{AgNO}_3}}{V_2} \times \frac{M(\text{Cl})}{M(\text{AgNO}_3)} \quad (33)$$

$C_{\text{Cl}}$  – Concentração de cloretos da solução titulada (mg/L);

$C_{\text{AgNO}_3}$  – Concentração da solução de nitrato de prata utilizada como titulante (mg/L);

$M_{Cl}$  – Massa molar do Cloro = 35,453 g/mol;

$M_{AgNO_3}$  – Massa molar do nitrato de prata = 169,873 g/mol;

$V_1$  – Volume de titulante (Nitrato de prata) gasto na titulação (mL) da amostra;

$V_2$  – Volume de solução titulada (mL) = 40mL.

Para determinação do teor de cloro na amostra de combustível analisada utiliza-se a Equação 34.

$$\%Cl = \frac{V_3 \times C_{Cl}}{m_a} \times 10^2 \times \frac{100}{100 - H_r} \quad (34)$$

$\%Cl$  – Percentagem de cloro da amostra de combustível;

$C_{Cl}$  – Concentração de cloretos da solução titulada (mg/L);

$V_3$  – Volume total de solução recolhida no balão volumétrico = 100mL;

$m_a$  – Massa da amostra de combustível analisada (g);

$H_r$  – Humidade residual da amostra (%).

Neste método, os ensaios são efetuados em duplicado e, sempre que o desvio padrão relativo à percentagem de cloro seja superior a 10,6%, é necessário repetir o ensaio.

#### 4.2.8. Densidade

Este método analítico apesar de não ser efetuado no laboratório da AVE, surgiu da necessidade de obtenção de um método expedito e de fácil determinação. Seguiu-se o seguinte procedimento experimental:

1º) Numa proveta de 1L (A) colocaram-se 500 mL de água;

2º) Feito o método do esquadramento, retiraram-se subamostras do CDR tal como recebido e introduziram-se numa proveta de 1L (B), até perfazer 200 mL (valor de referência). De seguida, fez-se o compactamento destas subamostras e, posteriormente, registou-se o valor da sua massa;

3º) Verteram-se os 500 mL de água da proveta A para a proveta B e, com o auxílio de uma vareta, procedeu-se à mistura dos resíduos na água;



4º) Registou-se o valor do aumento de volume da água e, por fim, determinou-se a densidade através da seguinte fórmula:  $\rho = \frac{m}{V_{final} - V_{inicial}}$ , sendo o  $V_{inicial}$  de 500 mL.

### 4.3. Especificação do CDR

Os principais parâmetros de especificação de CDR com origem em RINP e definidos pela AVE/fábricas de cimento, analisados de acordo com as Normas Europeias, encontram-se listados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Especificações do CDR definidas pela AVE/fábricas de cimento.

Parâmetros	Unidades	Valor	Normas
Humidade Total (tal e qual)	% m/m	< 15	EN 15414-2
Poder Calorífico Inferior, base seca (PCI, bs)	MJ/kg	> 21	EN 15400
Poder Calorífico Inferior, tal e qual (PCI, tq)	MJ/kg	> 19	EN 15400
Teor de Cinzas (base seca)	% m/m	< 15	EN 15403
Teor de Cloro (base seca)	% m/m	*	EN 15408
Granulometria	mm	< 30	EN 15415-1

\*O valor de referência para o teor cloro é calculado em função do PCI t.q., através da razão: Teor de cloro (b.s., % m/m) / PCI (t.q., MJ/kg), sendo o valor máximo admissível de 0,056.

O facto de, por vezes, alguns dos valores dos parâmetros do CDR não se encontrarem dentro dos limites especificados, no momento do seu fornecimento à fábrica cimenteira, advém da dificuldade inerente à sua composição, em particular, à sua elevada heterogeneidade. Esta especificação tem por objetivo definir metas e limites da qualidade pretendidos e necessários para o seu consumo nas fábricas.

A monitorização de qualidade realizada pela AVE tem por intuito alertar, no menor tempo possível o desvio de qualidade especificado para o CDR de um produtor, de modo a que este possa corrigir a sua qualidade ou, na eventualidade não fornecer o CDR à fábrica de cimento.

Devido às dificuldades no controlo de qualidade, já referidas anteriormente, próprias da composição/amostragem/análise do CDR em tempo útil, o não cumprimento destas especificações por parte dos produtores é posteriormente penalizado, economicamente, através de acertos de faturação.



## 5. Apresentação e discussão de resultados

No decorrer deste estudo efetuaram-se vários tipos de regressões entre diferentes parâmetros, testaram-se, apresentaram-se tentativas de melhoria para as mesmas e, por fim, estudou-se a composição do CDR. O *software* R Project, disponibilizado online<sup>1</sup>, gratuitamente, com algumas potencialidades estatísticas foi uma das principais ferramentas utilizadas no estudo estatístico.

### 5.1. Análise estatística do CDR

Neste estudo procedeu-se à análise estatística da base de dados dos CDR's referentes aos anos de 2015 e 2016, para cada um dos cinco diferentes produtores (A, B, C, D, E), relacionando parâmetros base como o teor de humidade, teor de cloro e teor de cinzas com o PCI, de modo a que, para cada um dos produtores, se obtenha o melhor modelo linear possível, com o auxílio do programa R.

Atendendo ao facto de que, a partir do ano de 2016, o produtor A passou a receber resíduos internacionais, para além dos recebidos a nível nacional, a regressão estatística a este produtor foi efetuada apenas à base de dados referente a esse ano, por ser o mais representativo da população e por esta situação perdurar até aos dias de hoje.

Os dados estatísticos englobam os dois tipos de amostragem, isto é, em camião e em pilha, tal como referido no ponto 4.1.1. De produtor para produtor, o número de amostras é variável, o que se pode atribuir a alguns dos seguintes fatores: disponibilidade dos resíduos; avarias no processo de produção; má qualidade do resíduo, entre outros.

#### 5.1.1. Produtor A

##### 5.1.1.1. Regressão Linear Simples

No caso do produtor A, os dados apresentados na Tabela 5.1 indicam a média, o desvio padrão, o mínimo, o máximo e o intervalo de confiança 95% para a média de 118 amostras recolhidas em 2016.

---

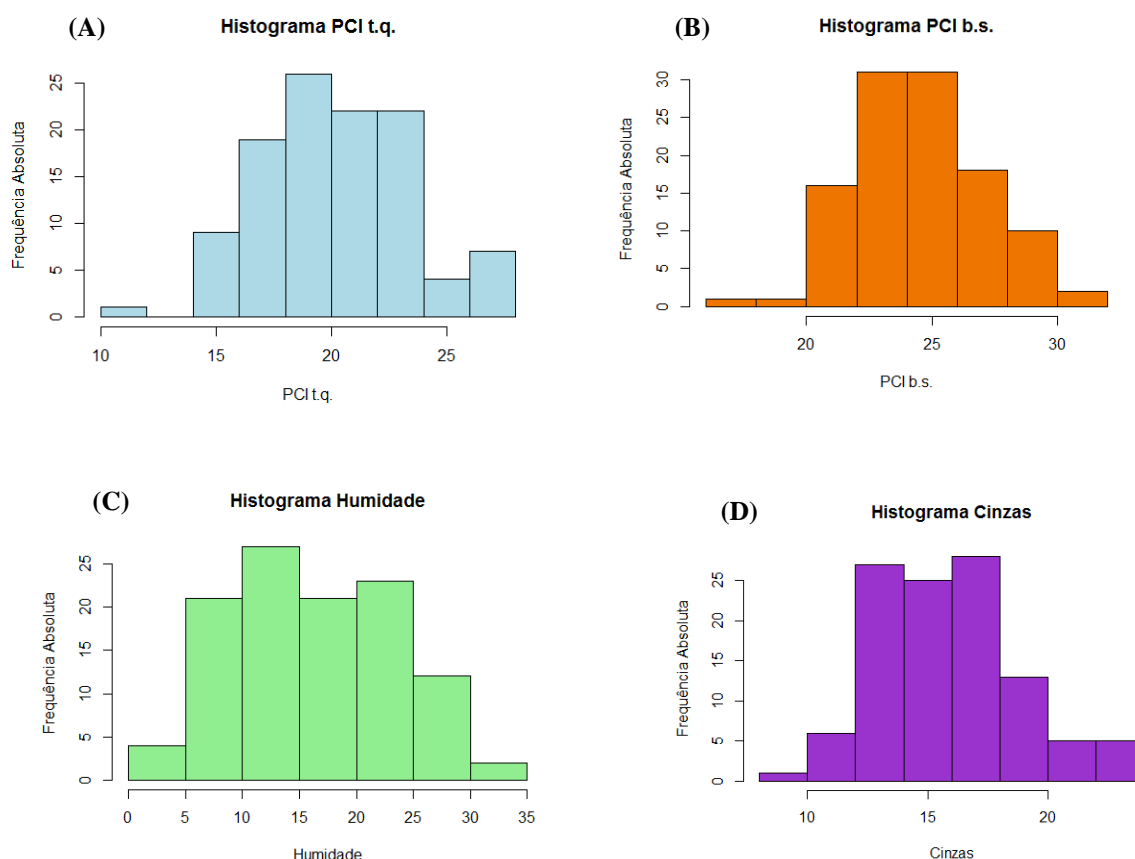
<sup>1</sup> <https://www.r-project.org/>

**Tabela 5.1** - Resultado dos testes estatísticos para o produtor A.

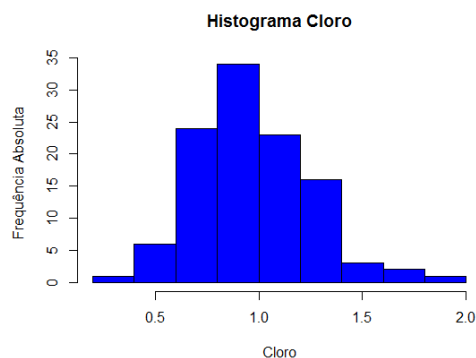
Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	I.C. 95% para a média
PCI t.q. (MJ/kg)	20,1	3,3	11,6	27,6	[19,50; 20,70]
PCI b.s. (MJ/kg)	24,4	2,8	16,4	31,6	[23,89; 24,91]
Humidade (%)	16,4	6,8	3,6	33	[15,17; 17,63]
Teor de cinzas (%)	16,2	3,5	9,3	29,1	[15,57; 16,83]
Teor de cloro (%)	1	0,3	0,3	2,1	[0,95; 1,05]

### ➤ Histogramas

Seguidamente, procedeu-se à caracterização das variáveis através dos seus histogramas (Figura 5.1 e Figura 5.2), de modo a averiguar se as distribuições dos dados estão próximas de uma distribuição normal. A maioria dos resultados segue, aproximadamente, uma distribuição normal, que poderia ser melhorada caso existisse um maior número de amostras.



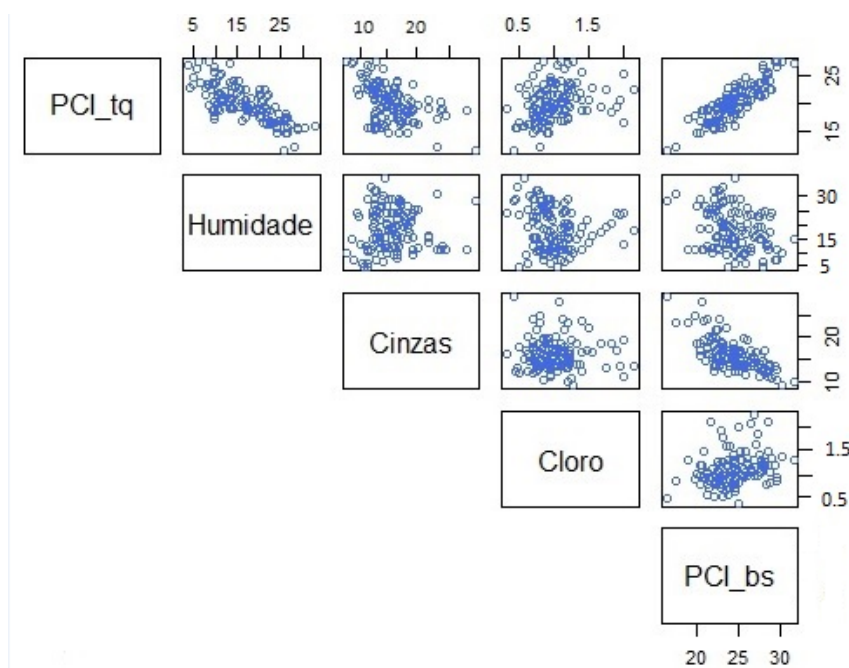
**Figura 5.1** - Histograma do PCI t.q. (A), do PCI b.s (B), da Humidade (C) e das cinzas (D), do produtor A.



**Figura 5.2** - Histograma do Cloro do produtor A.

➤ **Análise gráfica das relações e regressões entre as variáveis**

Antes de se proceder ao ajustamento da regressão aos dados deste produtor, foi feita uma análise gráfica com todas as variáveis, a fim de analisar as relações entre elas, como é visível na Figura 5.3. Desta forma, concluiu-se que o PCI t.q. em função da humidade e o PCI t.q. em função do PCI b.s. apresentam as melhores relações, uma vez que os pontos estão maioritariamente localizados ao longo de uma linha reta. Em alguns dos gráficos observa-se uma nuvem de pontos equivalente a uma grande dispersão de valores, o que evidencia uma fraca relação entre as variáveis, nomeadamente todas as variáveis em função do teor de cloro e todas as variáveis em função do teor de humidade, à exceção do PCI t.q.. Numa primeira análise pode concluir-se que o teor de cloro é uma variável não correlacionável com as restantes, que o PCI t.q. é correlacionável com o teor de humidade e que o PCI b.s. é correlacionável com o teor de cinzas.



**Figura 5.3** - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor A.

Após a análise gráfica da relação entre as variáveis, obtiveram-se os gráficos e as regressões entre algumas delas. A primeira regressão efetuada foi entre o teor de humidade e o PCI t.q., uma vez que o teor de humidade pode facilmente ser determinado recorrendo ao uso de uma estufa. Obtiveram-se os resultados estatísticos que constam na Figura 5.4.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  26.01595    0.53907   48.26  <2e-16 ***
Humidade     -0.36394    0.03045  -11.95  <2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.244 on 116 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5518,    Adjusted R-squared:  0.5479
F-statistic: 142.8 on 1 and 116 DF,  p-value: < 2.2e-16

```

**Figura 5.4** - Resultados estatísticos da regressão da humidade vs PCI t.q. do CDR do produtor A.

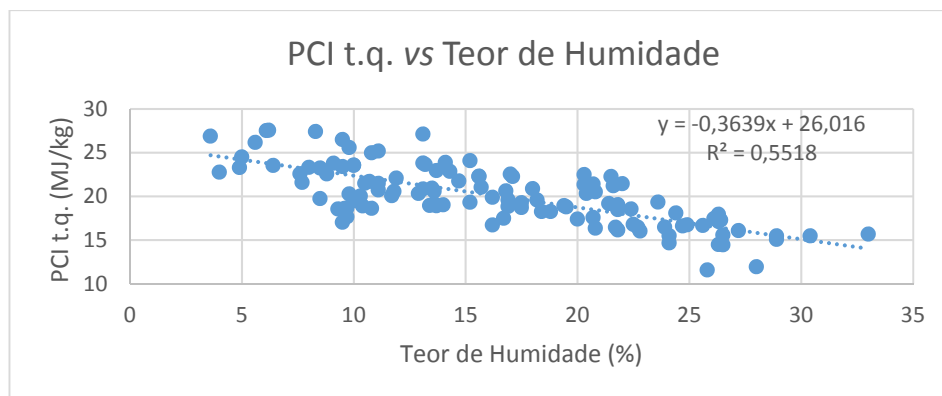
O valor 26.01595 corresponde à ordenada na origem e -0.36394 equivale ao declive da reta. O cálculo da estatística do teste à nulidade do declive da reta e t-Student obtém-se através do quociente entre os coeficientes (primeira coluna da Figura 5.4) e o Std. Error.

Como é visível na Figura 5.4, o coeficiente da humidade apresenta \*\*\*, correspondendo a um *p-value* (probabilidade de significância) menor que 0,001, valor este muito inferior ao nível de significância de 5%, sendo a hipótese nula de  $\beta=0$  rejeitada, existindo uma relação muito significativa entre as variáveis, contribuindo, deste modo, para a explicação do modelo de regressão linear simples [55].

Como o coeficiente de determinação múltiplo (0.5518) tem um valor próximo do coeficiente de determinação ajustado (0.5479), infere-se que o modelo proposto faz um bom ajustamento dos dados. Contudo, apenas 55,18% da variável dependente (PCI t.q.) consegue ser explicada pelos regressores (Humidade) presentes no modelo, considerando-se por isso um coeficiente de determinação positivo e moderado.

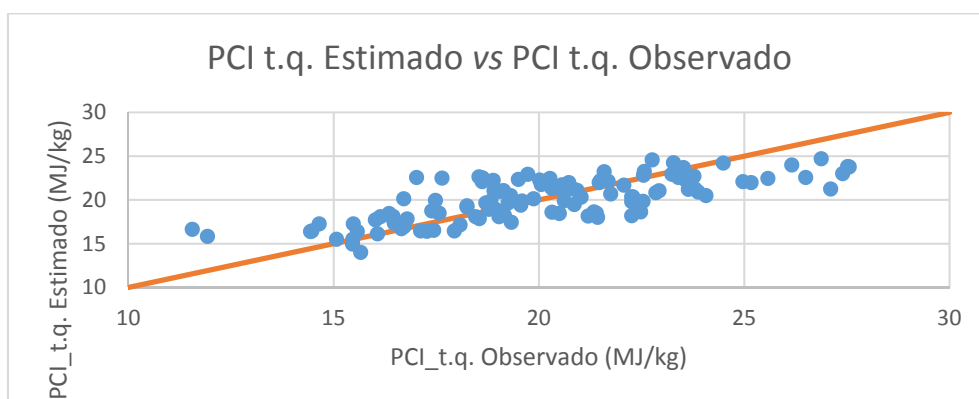
Através do teste estatístico de Fisher, que avalia simultaneamente os coeficientes da reta, é possível observar pela Figura 5.4 que o *p-value* apresenta um valor extremamente pequeno (2.2e-16), menor que 0.001, sendo o modelo melhorado aquando da adição de variáveis [56].

Para uma melhor compreensão dos resultados, o gráfico da Figura 5.5 traduz a regressão existente entre o teor de humidade e o PCI t.q., onde é notório que, tendencialmente, quando o teor de humidade aumenta, o PCI t.q. diminui. Um CDR que apresente um elevado teor de humidade poderá comprometer a eficiência do processo de combustão, por provocar uma redução da temperatura no interior do forno.



**Figura 5.5-** Relação entre o PCI t.q. *versus* o teor de Humidade do CDR do produtor A.

A determinação do teor de humidade, obtida através do ponto 4.2.1. da secção dos Materiais e Métodos, é substituída na equação da reta da Figura 5.5 e fornece o valor do PCI t.q. estimado. Comparando o PCI t.q. estimado com o PCI t.q. observado (medido no laboratório), Figura 5.6, constata-se que a correlação não é perfeita, não estando os pontos localizados sobre a linha laranja, linha equivalente a um  $R^2=1$ .



**Figura 5.6 -** PCI t.q. Estimado *vs* PCI t.q. Observado do CDR do produtor A.

A segunda regressão efetuada foi entre o PCI b.s. e o teor de cinzas, que se encontra representada na Figura 5.7.

```

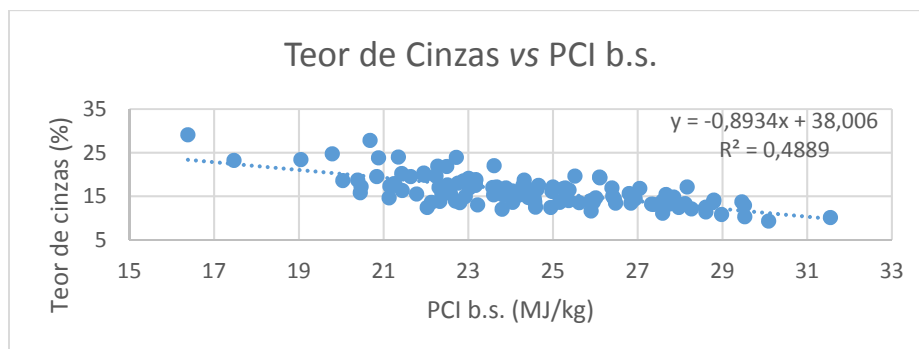
Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  38.00611    2.08034   18.27  <2e-16 ***
PCI_bs       -0.89341    0.08482  -10.53  <2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.54 on 116 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.4889,    Adjusted R-squared:  0.4845
F-statistic: 110.9 on 1 and 116 DF,  p-value: < 2.2e-16

```

**Figura 5.7 -** Resultados estatísticos da regressão PCI b.s. *vs* Teor de cinzas do CDR do produtor A.

O PCI b.s. também é uma variável muito significativa (\*\*\*) e, como tal, ajuda a explicar a equação da reta desta regressão. O seu  $R^2$  é positivo e moderado, tendo um valor inferior ao  $R^2$  da humidade vs PCI t.q.. O gráfico desta regressão apresenta-se na Figura 5.8, onde é visível que um aumento do PCI b.s. corresponde a uma diminuição do teor de cinzas.

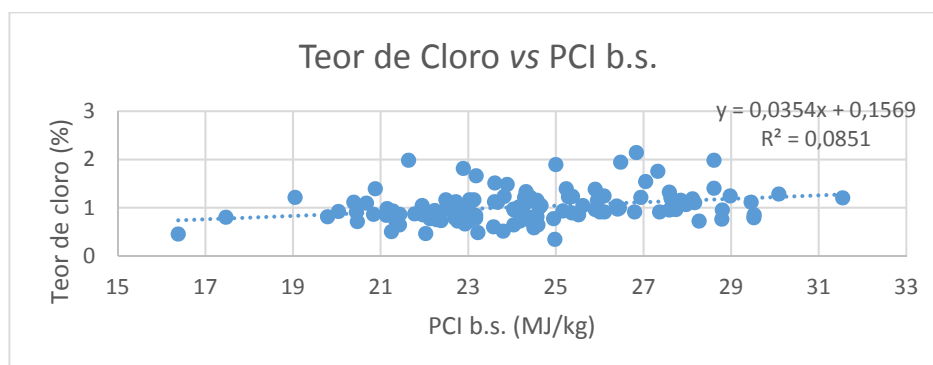


**Figura 5.8** - Relação entre o Teor de cinzas *versus* PCI b.s do CDR do produtor A.

Foi também efetuada a regressão entre o PCI b.s. e o teor de cloro, tendo-se concluído que, apesar do PCI b.s. ser uma variável significativa (\*\*), o  $R^2$  desta correlação está muito próximo de zero, existindo uma grande dispersão de pontos. Como anteriormente referido, constatou-se que o teor de cloro não é uma variável relacionável com o PCI b.s., como se pode visualizar nas Figuras 5.9 e 5.10.

Coefficients:				
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	0.15686	0.26460	0.593	0.55447
PCI_bs	0.03543	0.01079	3.284	0.00135 **
---				
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1				
Residual standard error: 0.323 on 116 degrees of freedom				
Multiple R-squared: 0.08505, Adjusted R-squared: 0.07717				
F-statistic: 10.78 on 1 and 116 DF, p-value: 0.001354				

**Figura 5.9** - Resultados estatísticos da regressão PCI b.s. vs Teor de cloro do CDR do produtor A.



**Figura 5.10** - Relação entre o Teor de cloro *versus* PCI b.s. do CDR do produtor A.



Para comprovar as conclusões alusivas aos gráficos das Figura 5.8 e Figura 5.10 foram efetuadas regressões entre o PCI t.q. e o teor de cinzas e entre o PCI t.q. e o teor de cloro, tendo-se verificado que o coeficiente de determinação para estas duas situações era inferior ao realizado com o PCI b.s. para o teor de cinzas e PCI b.s. para o teor de cloro. Esta situação é justificada pelo teor de humidade contido no PCI t.q., que influencia a correlação, diminuindo o valor de  $R^2$ , como se pode comprovar através da observação das Figuras C.1 e C.2 do Anexo C.

Visando verificar o “grau” de correlação entre o teor de cloro e o teor de cinzas, testou-se a regressão entre estas duas variáveis (Figura 5.11 e Figura 5.12), concluindo-se que elas não são relacionáveis entre si. Neste caso, o teor de cinzas é uma variável não significativa porque o *p value* do teste à nulidade do declive da reta associada é maior que 5%, não aparecendo sinalizado com (\*).

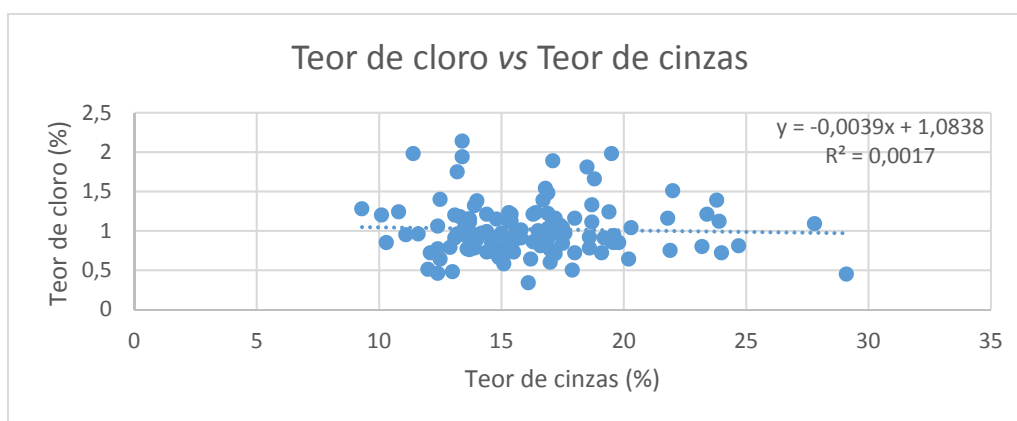
```

Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  1.083818   0.146486   7.399 2.35e-11 ***
Cinzas       -0.003916   0.008819  -0.444  0.658
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.3374 on 116 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.001697, Adjusted R-squared:  -0.006909
F-statistic: 0.1972 on 1 and 116 DF,  p-value: 0.6579

```

**Figura 5.11** - Resultados estatísticos da regressão do teor de cinzas vs teor de cloro do CDR do produtor A.



**Figura 5.12** - Relação entre o Teor de cloro vs Teor de cinzas do CDR do produtor A.

Na Tabela 5.2 é possível observar, de forma sucinta, as funções de ajuste e os respetivos coeficientes de determinação, concluindo-se que, futuramente, serão efetuadas correlações apenas entre o teor de humidade com o PCI t.q. e o teor de cinzas com o PCI b.s..

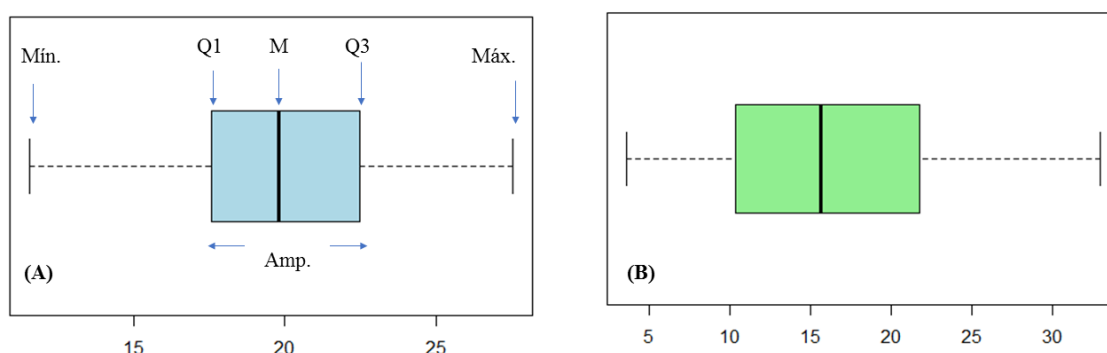
**Tabela 5.2** - Síntese das funções de ajuste e respectivos  $R^2$ .

<b>Funções de ajuste</b>	Hum vs PCI t.q.	Cinzas vs PCI b.s.	Cl vs PCI b.s.	Cinzas vs PCI t.q.	Cl vs PCI t.q.	Cinzas vs Cl
<b><math>R^2</math></b>	0.55	0.49	0.085	0.24	0.079	0.0017

➤ **Boxplot**

O retângulo do *Boxplot* contém 50% dos valores do conjunto de dados e é uma ferramenta gráfica que permite identificar *outliers*, ou seja, pontos discrepantes, simetrias ou assimetrias na distribuição dos dados.

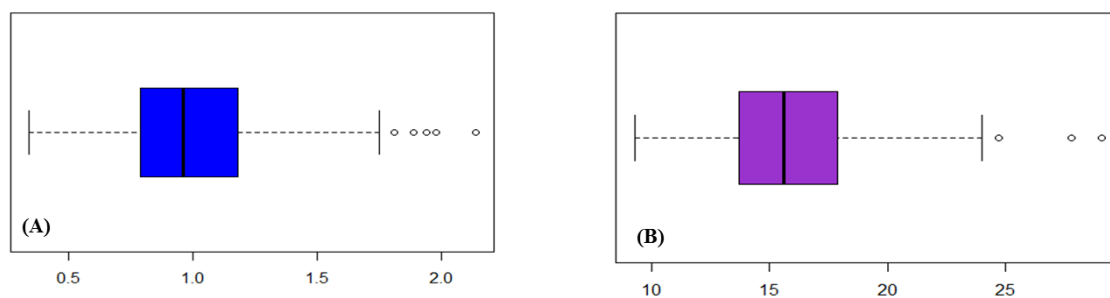
Através da análise do *Boxplot* para o PCI t.q. da Figura 5.13 (A) e para o teor de humidade da Figura 5.13 (B), verificou-se que a linha a negrito que representa a mediana (M) não se encontra no centro do retângulo e está mais próxima do quartil 1, Q1, podendo concluir-se que, para qualquer destas figuras, o *Boxplot* se encontra ligeiramente assimétrico à direita. Estes gráficos não apresentam *outliers*.



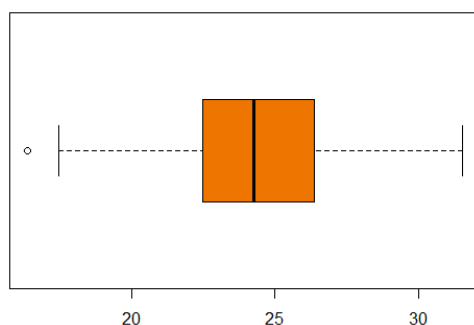
**Figura 5.13** – *Boxplot* do PCI t.q. (A) e do Teor de Humidade (B).

Nos *Boxplots* dos teores de cloro e de cinzas e PCI b.s., pertencentes às Figuras 5.14 e 5.15 respetivamente, são visíveis *outliers*, pontos fora das linhas desenhadas, representados no início ou na parte final dos gráficos.

É de salientar que, apesar do programa R ter identificado estes *outliers*, não é correto eliminá-los sem saber as causas do seu aparecimento. Os *outliers* podem ser devidos a eventuais erros humanos, erros dos instrumentos de medida ou disparidade no fluxo das amostras de CDR.



**Figura 5.14** - *Boxplot* do Teor de Cloro (A) e do teor de cinzas (B).



**Figura 5.15** - *Boxplot* do PCI b.s.

Contudo, numa tentativa de melhoria, foram eliminados estes *outliers*. No entanto, não se evidenciaram alterações muito significativas no valor do  $R^2$ , como se pode comprovar através da análise dos gráficos do Anexo D.

#### 5.1.1.2. Regressão Múltipla

No sentido de melhorar a qualidade dos ajustamentos efetuados, realizou-se uma análise multivariada, onde é possível manipular simultaneamente mais do que uma variável independente. É de referir que este método não é expedito.

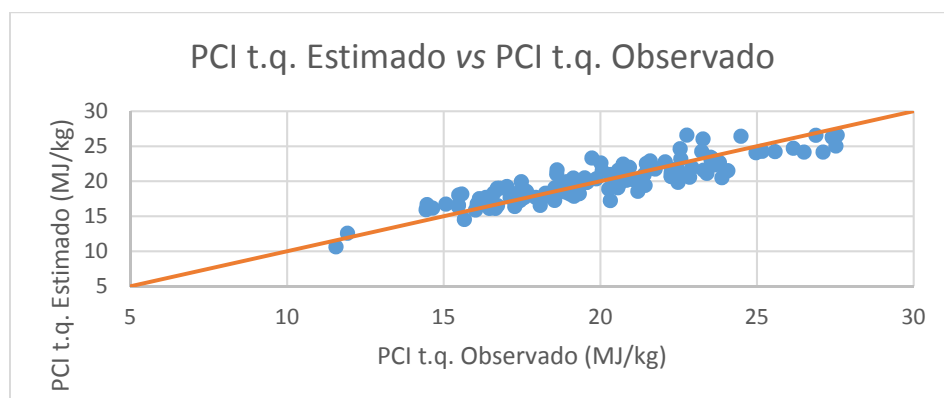
Iniciou-se o estudo da regressão múltipla do PCI t.q. com duas variáveis independentes: teor de humidade e teor de cinzas, Equação 35.

$$\text{PCI t. q.} = 33,64209 - 0,36593 \text{ Humidade} - 0,46780 \text{ Cinzas} \quad (35)$$

Através da Figura 5.16 é notório que as duas variáveis independentes são muito significativas, sendo a correlação forte e positiva ( $R^2=0,80$ ). No gráfico da Figura 5.17 é visível uma aproximação dos pontos à linha reta equivalente a  $R^2=1$ .

Coefficients:				
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	33.64209	0.74100	45.40	<2e-16 ***
Humidade	-0.36593	0.02056	-17.80	<2e-16 ***
Cinzas	-0.46780	0.03960	-11.81	<2e-16 ***
---				
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1				
Residual standard error: 1.515 on 115 degrees of freedom				
Multiple R-squared: 0.7975, Adjusted R-squared: 0.794				
F-statistic: 226.5 on 2 and 115 DF, p-value: < 2.2e-16				

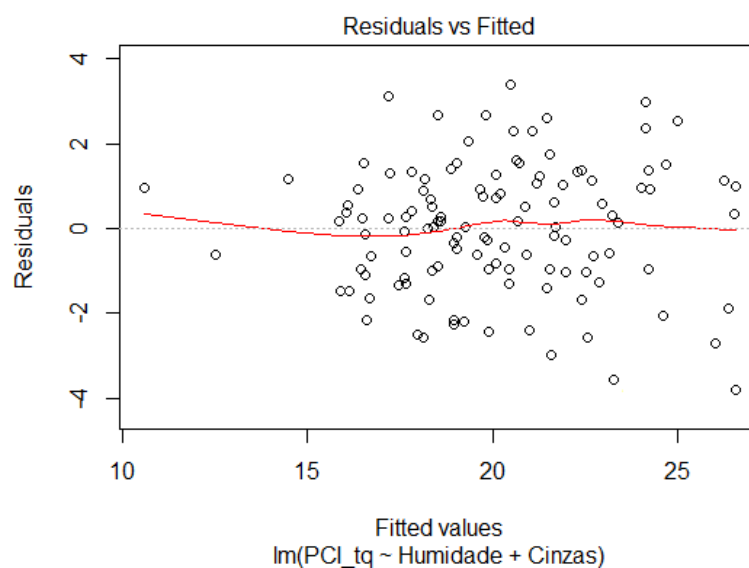
**Figura 5.16** - Resultados estatísticos da regressão múltipla entre os teores de humidade e de cinzas com o PCI t.q. do CDR do produtor A.



**Figura 5.17** - PCI t.q. Estimado a partir dos teores de humidade e de cinzas vs PCI t.q. observado.

Efetuuou-se uma análise aos resíduos desta regressão para analisar a qualidade deste modelo. Assim, foi possível verificar se os erros (diferença entre o valor observado e o valor estimado através da equação da reta) seguem uma distribuição normal, com média zero e variância constante [57].

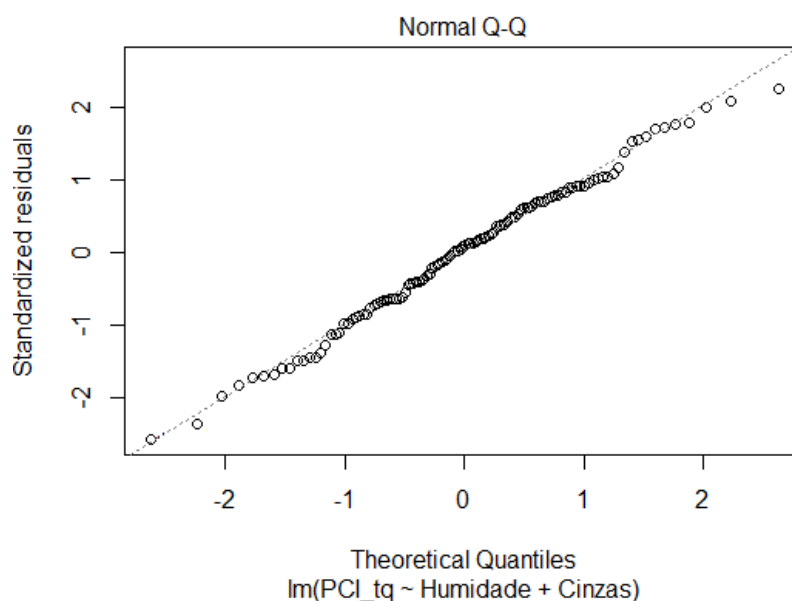
O gráfico da Figura 5.18 mostra que este modelo é adequado, porque os pontos estão aleatoriamente distribuídos, na forma de “nuvem”, indicando que os resíduos apresentam uma variância constante. A linha a vermelho mostra o movimento padrão dos resíduos [57].



**Figura 5.18** – Resíduos vs representação dos valores estimados do PCI t.q. através dos teores de humidade e cinzas.

Se os pontos do gráfico não fossem aleatoriamente distribuídos, os resíduos não seguiam uma distribuição normal, sendo o modelo de regressão linear inadequado e, como tal, seria necessário proceder à multiplicação dos parâmetros e/ou elevá-los a potências, como por exemplo:  $Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_1 x_2 + \beta_4 x_2^3 + \varepsilon$  [58].

Também pela análise gráfica da Figura 5.19 é possível observar que os resíduos se dispõem ao redor da linha reta, não sendo o pressuposto da normalidade violado [57].



**Figura 5.19** - Representação da distribuição normal do PCI t.q. estimado a partir dos teores de humidade e cinzas.

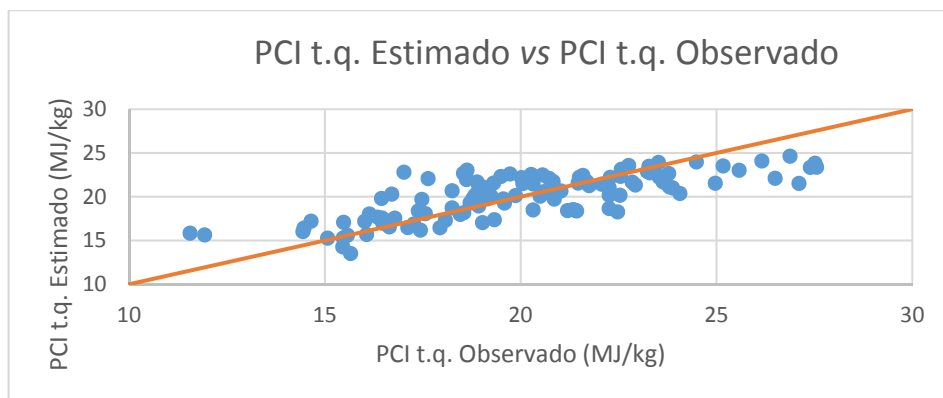
De seguida, elaborou-se a regressão múltipla do PCI t.q. com os teores de humidade e de cloro Equação 36.

$$\text{PCI t. q.} = 24,10990 - 0,35086 \text{ Humidade} + 1,65858 \text{ Cloro} \quad (36)$$

Pela análise da Figura 5.20, constata-se que o teor de humidade é mais relevante (\*\*\*) que o teor de cloro (\*\*) na explicação da equação da reta. Todavia, este  $R^2$  é inferior ao da regressão anterior, adquirindo o valor de 0,58. Consequentemente, há uma maior dispersão dos pontos em redor da linha reta, como se pode observar na Figura 5.21.

Coefficients:				
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	24.10990	0.87418	27.580	< 2e-16 ***
Humidade	-0.35086	0.03003	-11.684	< 2e-16 ***
Cloro	1.65858	0.60841	2.726	0.00741 **
---				
signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1				
Residual standard error: 2.184 on 115 degrees of freedom				
Multiple R-squared: 0.579, Adjusted R-squared: 0.5717				
F-statistic: 79.09 on 2 and 115 DF, p-value: < 2.2e-16				

**Figura 5.20** - Resultados estatísticos da regressão múltipla entre os teores de humidade e de cloro com o PCI t.q. do CDR do produtor A.



**Figura 5.21** - PCI t.q. Estimado a partir dos teores de humidade e de cloro vs PCI t.q. Observado.

Os gráficos das Figuras E.1 e E.2 do Anexo E relativos à análise dos resíduos desta regressão mostram a veracidade da constância da variância e do pressuposto da normalidade, respetivamente.

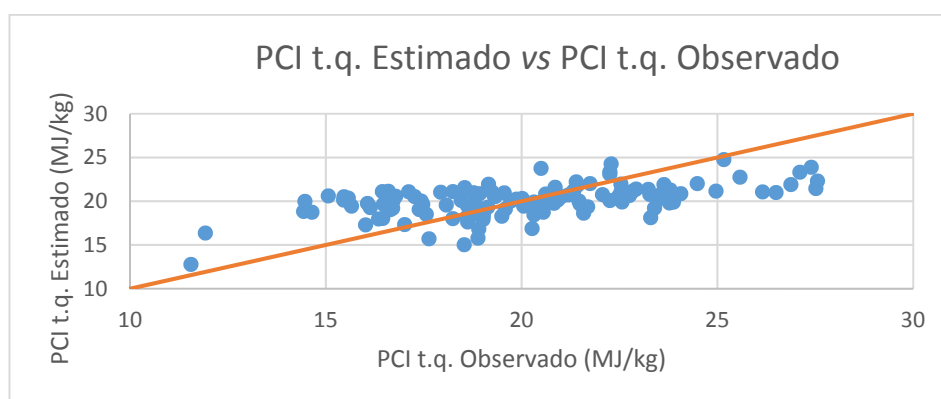
Para finalizar a regressão linear múltipla com 2 variáveis independentes, procedeu-se ao estudo da influência dos teores de cinzas e cloro no PCI t.q., como é visível na Equação 37 e na Figura 5.22.

$$\text{PCI t.q.} = 24,74839 - 0,45183 \text{ Cinzas} + 2,59876 \text{ Cloro} \quad (37)$$

Nesta regressão, tal como na anterior, o teor de cloro é menos relevante que o teor de cinzas. Também é notória a diminuição do  $R^2$ , cujo valor é de 0,31 e a grande dispersão dos pontos em redor da linha reta, visível na Figura 5.23.

Coefficients:					
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )	
(Intercept)	24.74839	1.47502	16.778	< 2e-16	***
Cinzas	-0.45183	0.07326	-6.168	1.06e-08	***
Cloro	2.59876	0.77060	3.372	0.00102	**
---					
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 2.8 on 115 degrees of freedom					
Multiple R-squared: 0.3081, Adjusted R-squared: 0.2961					
F-statistic: 25.61 on 2 and 115 DF, p-value: 6.338e-10					

**Figura 5.22** - Resultados estatísticos da regressão múltipla entre os teores de cinzas e de cloro com o PCI t.q. do CDR do produtor A.



**Figura 5.23** - PCI t.q. Estimado a partir dos teores de cinzas e cloro vs PCI t.q. Observado.

Os gráficos das Figuras E.3 e E.4 do Anexo E, relativos à análise dos resíduos desta regressão, mostram a veracidade da constância da variância e do pressuposto da normalidade, respetivamente.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de  $R^2$  obtidos para cada uma das regressões acima referidas, destacando-se a função de ajuste PCI t.q. *versus* teores de humidade e de cinzas, aquela que possui um valor de  $R^2$  mais elevado.

**Tabela 5.3-** Síntese das funções de ajuste da regressão múltipla e respectivos R<sup>2</sup>.

Funções de ajuste	PCI t.q. ~ Hum + Cinzas	PCI t.q. ~ Hum + Cl	PCI t.q. ~ Cinzas + Cl
R <sup>2</sup>	0.80	0.58	0.31

Para finalizar a regressão múltipla, estudou-se a relação entre as três variáveis independentes (teores de humidade, cinzas e cloro), onde foi notório um aumento significativo do coeficiente de determinação, para 0.82, obtendo-se a seguinte regressão:

$$\text{PCI t. q.} = 31,88433 - 0.35450 \text{ Humidade} - 0,46196 \text{ Cinzas} + 1,44662 \text{ Cloro} \quad (38)$$

Nesta regressão todas as variáveis são muito significativas, existindo uma forte correlação entre elas, visível na Figura 5.24. Assim, no gráfico da Figura 5.25 ilustra-se a aproximação dos pontos à linha reta.

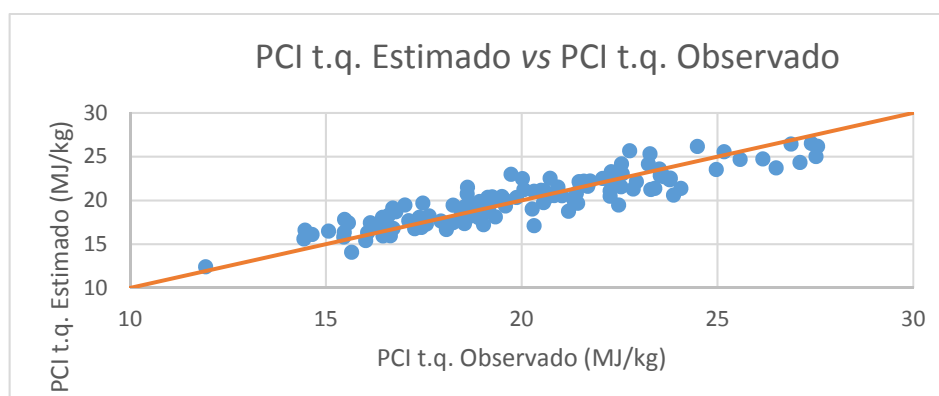
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  31.88433    0.85785   37.168 < 2e-16 ***
Humidade     -0.35450    0.01982  -17.884 < 2e-16 ***
Cinzas       -0.46196    0.03772  -12.247 < 2e-16 ***
Cloro        1.44662    0.40194    3.599 0.000474 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.442 on 114 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.8182,    Adjusted R-squared:  0.8134
F-statistic: 171 on 3 and 114 DF,  p-value: < 2.2e-16

```

**Figura 5.24** - Resultados estatísticos da regressão múltipla entre os teores de humidade, cinzas e de cloro com o PCI t.q. do CDR do produtor A



**Figura 5.25** - PCI t.q. Estimado a partir dos teores de humidade, cinzas e cloro vs PCI t.q. observado



Os gráficos das Figuras E.5 e E.6 do Anexo E, relativos à análise dos resíduos desta regressão, mostram a veracidade da constância da variância e do pressuposto da normalidade, respetivamente.

Não será efetuado o estudo da regressão múltipla para os restantes produtores por este não ser um método expedito. Contudo, pode-se concluir que a junção de um maior número de variáveis independentes consegue explicar melhor o PCI t.q., refletindo-se num aumento do valor do  $R^2$ .

### 5.1.2. Produtor B

#### 5.1.2.1. Regressão Simples

Na Tabela 5.4 estão representados os resultados dos testes estatísticos das 158 amostras recolhidas.

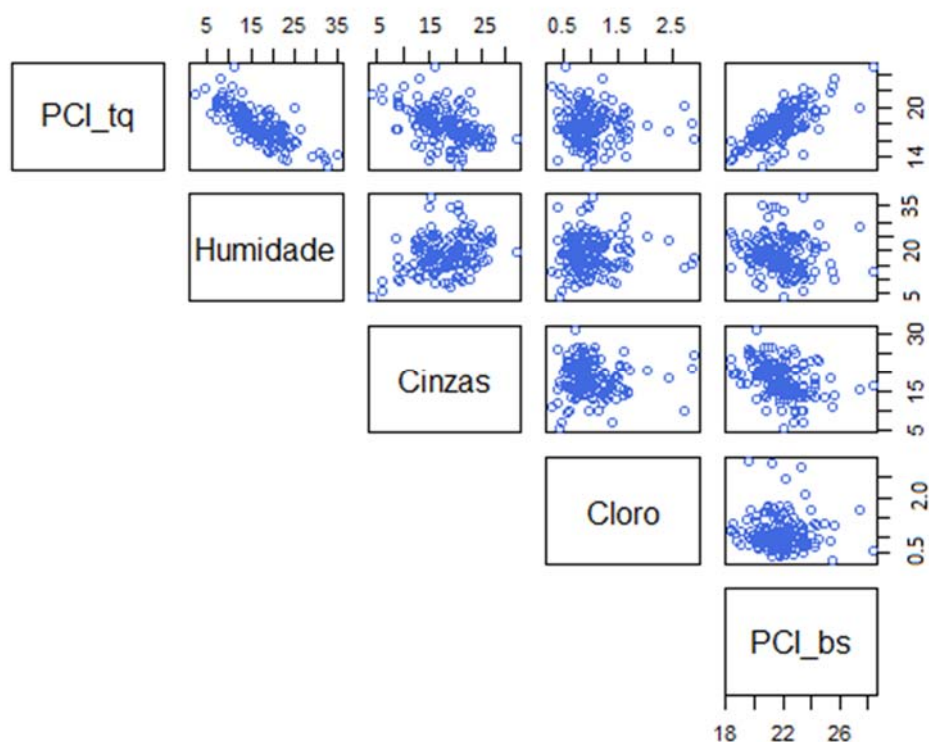
**Tabela 5.4** - Resultado dos testes estatísticos para o produtor B.

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	I.C. 95% para a média
PCI t.q. (MJ/kg)	17,9	2,0	13,0	24,9	[17,5; 18,1]
PCI b.s. (MJ/kg)	21,8	1,6	18,3	28,3	[21,5; 22,0]
Humidade (%)	16,5	5,8	2,1	35,1	[15,5; 17,3]
Teor de cinzas (%)	18,5	4,5	5,6	31,2	[17,7; 19,1]
Teor de cloro (%)	0,99	0,4	0,3	2,9	[0,9; 1,0]

No Anexo F encontram-se os histogramas deste produtor.

#### ➤ Análise gráfica das relações e regressões entre as variáveis

Após análise prévia da Figura 5.26, constatou-se que as melhores relações se verificam entre o PCI t.q. com o Teor de Humidade e entre o PCI t.q. em função do PCI b.s., comparativamente às restantes, que aparentam a inexistência de relação entre as diferentes variáveis.



**Figura 5.26** - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor B.

De maneira a comprovar a veracidade da afirmação acima referida, observa-se na Figura 5.27 e no gráfico da Figura 5.28 a regressão entre o teor de humidade e o PCI t.q., onde mais uma vez, o aumento do teor de humidade favorece a diminuição do PCI t.q., o  $R^2$  é de 0,58, positivo e moderado, e o teor de humidade é uma variável muito significativa, capaz de explicar o modelo de regressão linear simples.

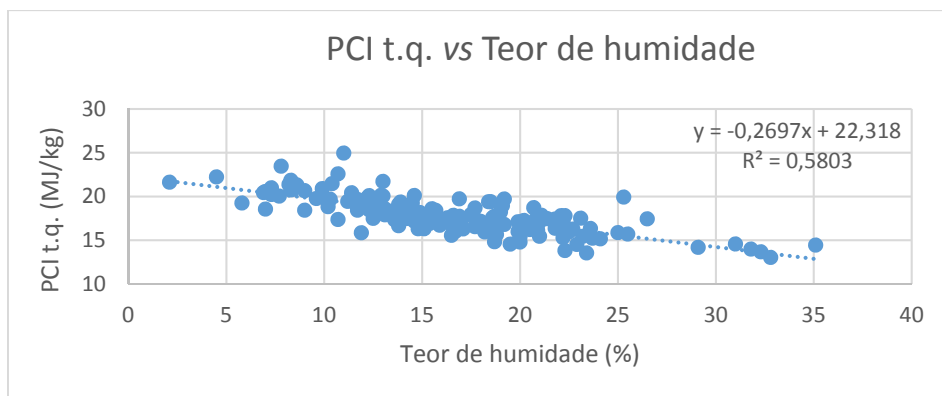
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  22.31771    0.32060   69.61  <2e-16 ***
Humidade     -0.26965    0.01836  -14.69  <2e-16 ***
---
signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.328 on 156 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5803,    Adjusted R-squared:  0.5776 
F-statistic: 215.7 on 1 and 156 DF,  p-value: < 2.2e-16

```

**Figura 5.27** - Resultados estatísticos da regressão PCI t.q. vs humidade do CDR do produtor B.



**Figura 5.28** - Relação entre o PCI t.q. *versus* o teor de humidade do CDR do produtor B.

Pelo gráfico da Figura 5.26 é notório que existe uma menor relação do teor de cinzas com o PCI b.s., ao contrário do que seria expectável que ocorresse, quando se compara o teor de cinzas com o PCI t.q., o que se comprova através das Figuras 5.29 e 5.31, onde o  $R^2$  toma valores de 0,15 e 0,22, respetivamente. Apesar desta pequena diferença de valores, ambos os coeficientes de determinação são considerados positivos e fracos, concluindo-se que estas variáveis são fracamente correlacionáveis. Tal como nos outros produtores, o teor de cinzas será validado com o PCI b.s., por ser o mais adequado. Para além disso, a discrepância existente entre os  $R^2$  é, consideravelmente, pequena.

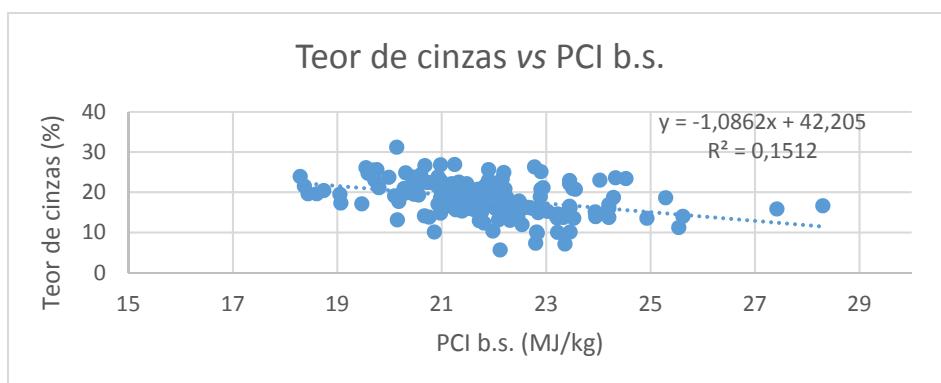
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  42.2052     4.5132   9.352  < 2e-16 ***
PCI_bs       -1.0862     0.2061  -5.271 4.45e-07 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 4.12 on 156 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.1512,    Adjusted R-squared:  0.1457
F-statistic: 27.78 on 1 and 156 DF,  p-value: 4.448e-07

```

**Figura 5.29** - Resultados estatísticos da regressão Teor de cinzas vs PCI b.s. do CDR do produtor B.



**Figura 5.30** - Relação entre o teor de Cinzas *versus* PCI b.s. do CDR do produtor B.

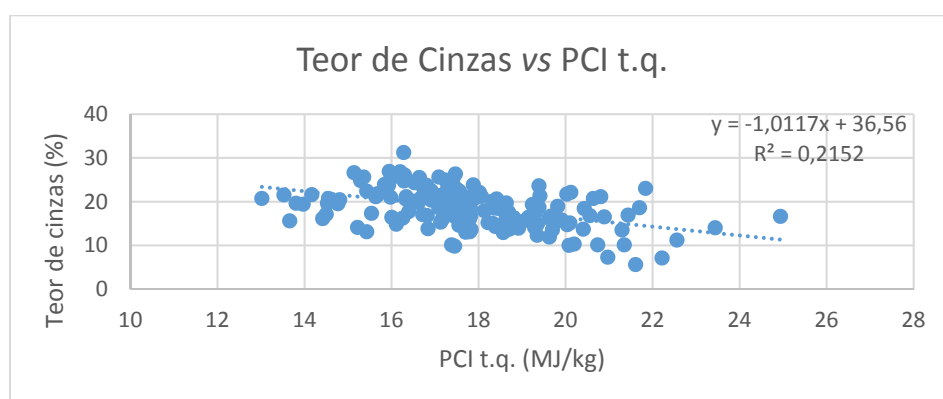
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  36.5604    2.7829   13.14 < 2e-16 ***
PCI_tq       -1.0117    0.1547   -6.54 8.35e-10 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.962 on 156 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.2152,    Adjusted R-squared:  0.2101
F-statistic: 42.77 on 1 and 156 DF,  p-value: 8.349e-10

```

**Figura 5.31** - Resultados estatísticos da regressão Teor de cinzas vs PCI t.q. do CDR do produtor B.



**Figura 5.32** - Relação entre o teor de Cinzas *versus* PCI t.q. do CDR do produtor B.

Observando a Figura 5.26 verifica-se que o teor de cloro é uma variável não correlacionável com as outras. No entanto, efetuou-se a regressão deste com o PCI b.s., onde se observa que o  $R^2$  toma valores de 0, não existindo associação com o PCI b.s., sendo esta uma variável não significativa (Figuras 5.33 e 5.34).

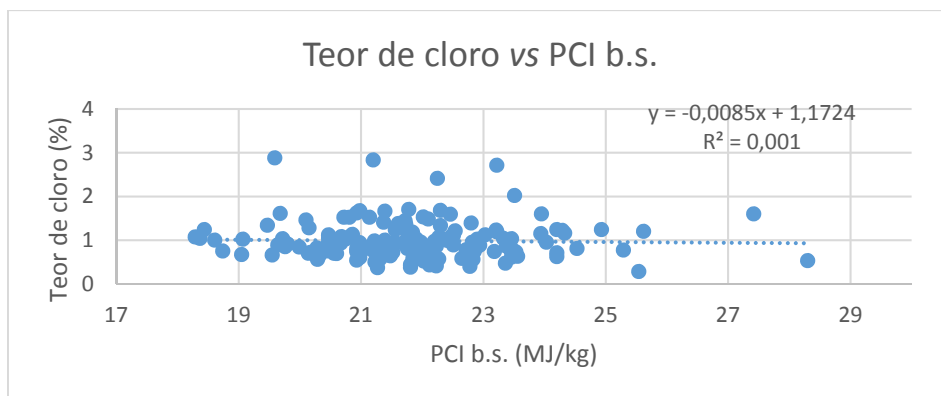
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  1.17239    0.47327   2.477  0.0143 *
PCI_bs       -0.00852    0.02161   -0.394  0.6939
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.4321 on 156 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.0009956, Adjusted R-squared: -0.005408
F-statistic: 0.1555 on 1 and 156 DF,  p-value: 0.6939

```

**Figura 5.33** - Resultados estatísticos da regressão do Teor de cloro vs PCI b.s. do CDR do produtor B.



**Figura 5.34** - Relação entre o teor de Cloro *versus* PCI b.s. do CDR do produtor B.

### ➤ **Boxplot**

No Anexo G encontram-se os *boxplot* do PCI t.q., PCI b.s., dos teores de humidade, cinzas e cloro deste produtor sendo visíveis *outliers* em todos eles. Eliminando esses *outliers* constatou-se que também não se evidenciaram alterações significativas no valor de  $R^2$ , como se comprova pela análise das Figuras G.6, G.7 e G.8.

## 5.1.3. Produtor C

### 5.1.3.1. Regressão Simples

Na Figura 5.5 é possível observar os resultados dos testes estatísticos das 179 amostras recolhidas.

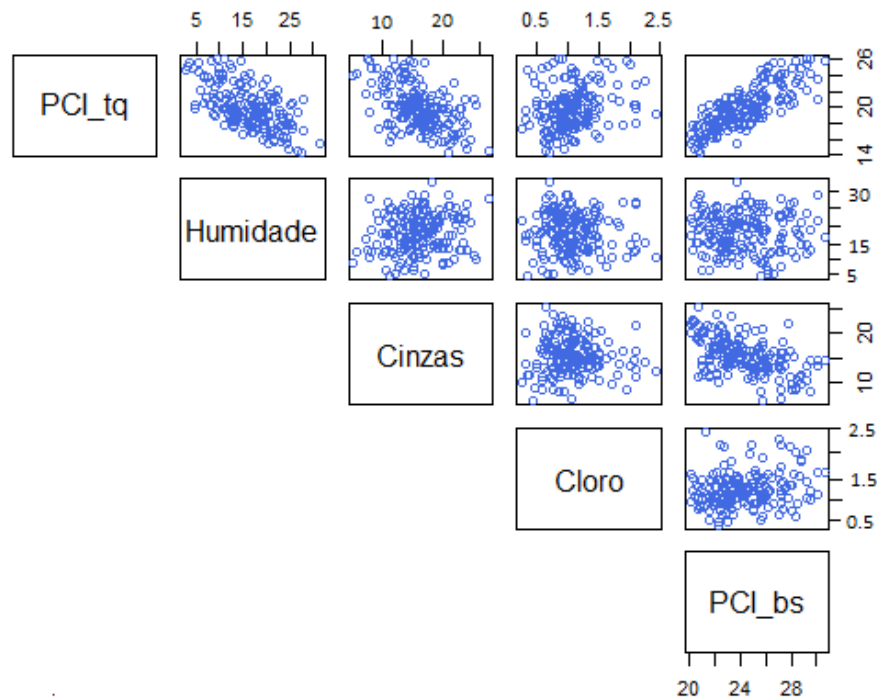
**Tabela 5.5** - Resultado dos testes estatísticos para o produtor C.

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	I.C. 95% para a média
PCI t.q. (MJ/kg)	20,0	2,7	14,4	26,2	[19,6; 20,3]
PCI b.s. (MJ/kg)	24,3	2,5	20,0	30,6	[23,9; 24,6]
Humidade (%)	16,2	6,0	2,8	31,4	[15,3; 17,1]
Teor de cinzas (%)	15,5	3,6	6,3	25,4	[15,0; 16,1]
Teor de cloro (%)	1,1	0,4	0,3	2,4	[1,0; 1,1]

No Anexo F encontram-se os histogramas deste produtor.

➤ **Análise gráfica das relações e regressões entre as variáveis**

Da observação dos resultados obtidos na Figura 5.35, constata-se que as melhores relações são entre o PCI t.q. em função do Teor de Humidade e do PCI t.q. em função do PCI b.s.. Como o teor de cinzas em função do PCI b.s. ou do PCI t.q. aparentam ser relacionáveis, estas variáveis serão posteriormente analisadas.

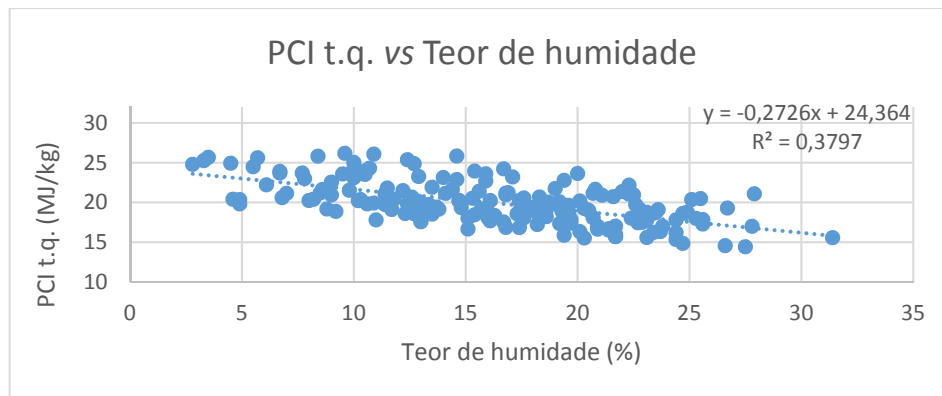


**Figura 5.35** - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor C.

Para uma visão mais direta e objetiva das relações, observa-se nas Figuras 5.36 e 5.37 a regressão entre o teor de humidade e o PCI t.q., sendo o  $R^2$  fraco e positivo de valor igual a 0,38.

Coefficients:				
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	24.36428	0.45154	53.96	<2e-16 ***
Humidade	-0.27257	0.02619	-10.41	<2e-16 ***
---				
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1				
Residual standard error: 2.094 on 177 degrees of freedom				
Multiple R-squared: 0.3797, Adjusted R-squared: 0.3762				
F-statistic: 108.3 on 1 and 177 DF, p-value: < 2.2e-16				

**Figura 5.36** - Resultados estatísticos da regressão do PCI t.q. com a humidade do CDR do produtor C.



**Figura 5.37** - Relação entre o PCI t.q. *versus* o teor de Humidade do CDR do produtor C.

Do estudo efetuado para o teor de cinzas relativamente ao PCI t.q. (Figuras 5.38 e 5.39) e ao PCI b.s. (Figura 5.40 e 5.41) verificou-se que o  $R^2$  é, respetivamente, 0,26 e 0,27, concluindo-se que estas correlações são positivas e fracas e, como tal, as variáveis são fracamente correlacionáveis entre si.

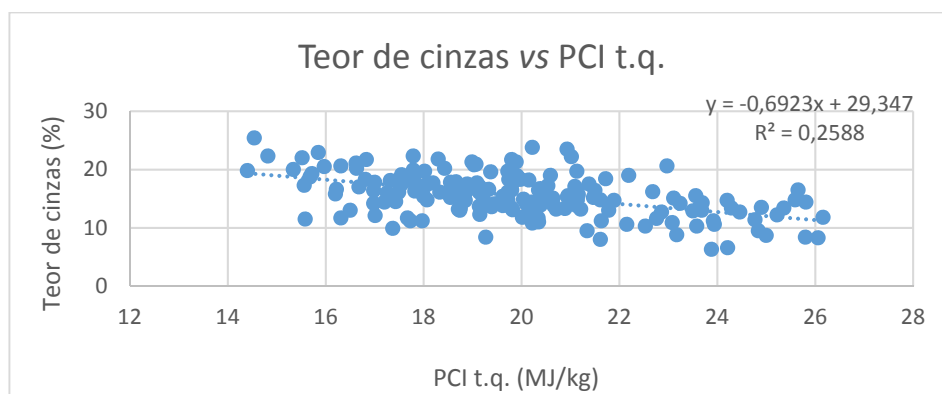
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 29.34710    1.77306   16.55 < 2e-16 ***
PCI_tq      -0.69234    0.08808   -7.86 3.6e-13 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.116 on 177 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.2588,    Adjusted R-squared:  0.2546
F-statistic: 61.79 on 1 and 177 DF,  p-value: 3.597e-13

```

**Figura 5.38** - Resultados estatísticos da regressão Teor de cinzas com PCI t.q. do CDR do produtor C.



**Figura 5.39** - Relação entre o teor de cinzas *versus* PCI t.q. do CDR do produtor C.

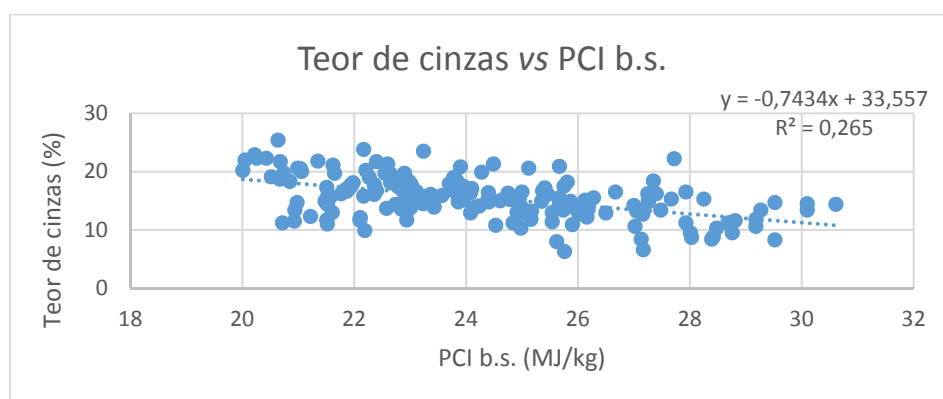
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  33.55657    2.26836   14.793 < 2e-16 ***
PCI_bs       -0.74339    0.09306   -7.989 1.68e-13 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.103 on 177 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.265,    Adjusted R-squared:  0.2608
F-statistic: 63.82 on 1 and 177 DF,  p-value: 1.681e-13

```

**Figura 5.40** - Resultados estatísticos da regressão do Teor de cinzas com o PCI b.s. do CDR do produtor C.



**Figura 5.41** - Relação entre o teor de cinzas *versus* PCI b.s. do CDR do produtor C.

Observando a Figura 5.35 infere-se que o teor de cloro é uma variável não correlacionável com as restantes. Todavia, efetuou-se a regressão deste com o PCI b.s., onde se observa que o  $R^2$  toma um valor de 0,06 não se verificando correlação entre as variáveis (Figuras 5.42 e 5.43).

```

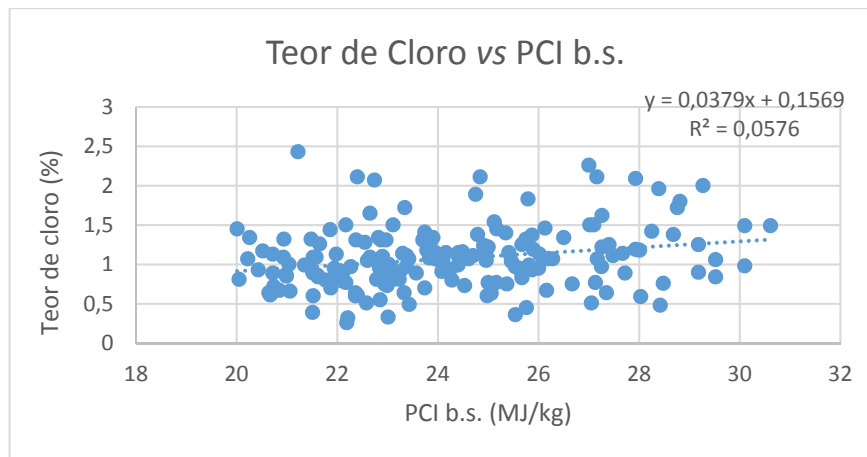
Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.15687    0.28057    0.559 0.57678
PCI_bs       0.03787    0.01151    3.290 0.00121 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.3838 on 177 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.05764,    Adjusted R-squared:  0.05232
F-statistic: 10.83 on 1 and 177 DF,  p-value: 0.001207

```

**Figura 5.42** - Resultados estatísticos da regressão do Teor de cloro com PCI b.s. do CDR do produtor C.





**Figura 5.43** - Relação entre o Teor de cloro *versus* PCI b.s. do CDR do produtor C.

#### ➤ **Boxplot**

No Anexo G encontram-se os *Bloxplot* do PCI t.q., PCI b.s., dos teores de humidade, cinzas e cloro deste produtor sendo visíveis *outliers* apenas nos dois últimos. Eliminando esses *outliers* não se constatarem alterações significativas no valor de  $R^2$ , como se encontra traduzido pelas Figuras G.14, G.15 e G.16.

### **5.1.4. Produtor D**

#### **5.1.4.1. Regressão Simples**

Na Tabela 5.6 constam os resultados dos testes estatísticos das 191 amostras recolhidas.

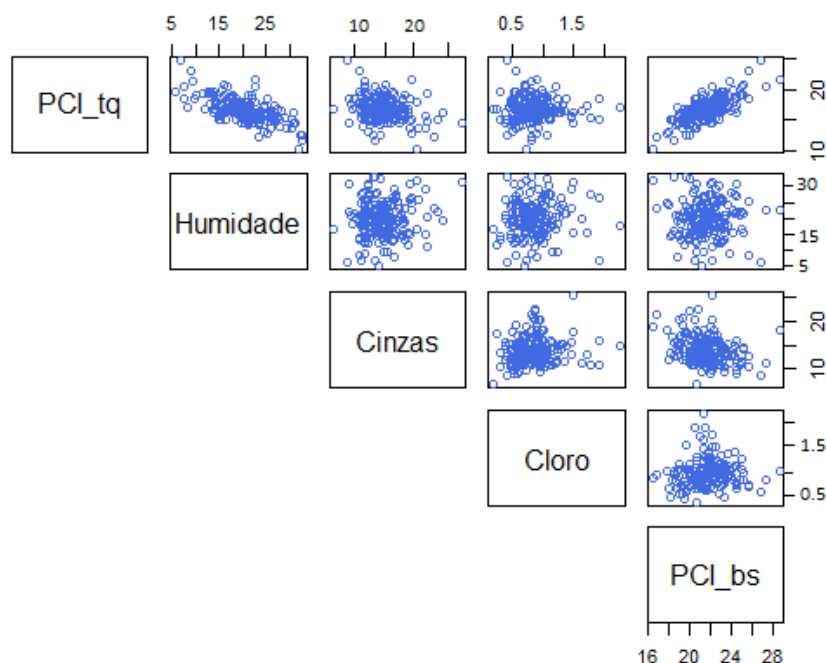
**Tabela 5.6** - Resultado dos testes estatísticos para o produtor D.

<b>Parâmetro</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>I.C. 95% para a média</b>
PCI t.q. (MJ/kg)	16,8	1,9	10,5	24,9	[16,5; 17,1]
PCI b.s. (MJ/kg)	21,6	1,8	16,4	28,6	[21,3; 21,9]
Humidade (%)	20,1	5,3	5,6	32,7	[19,3; 20,9]
Teor de cinzas (%)	13,9	2,8	6,8	25,5	[13,5; 14,3]
Teor de cloro (%)	0,8	0,3	0,2	2,3	[0,8; 0,9]

No Anexo F encontram-se os histogramas deste produtor.

➤ **Análise gráfica das relações e regressões entre as variáveis**

Deduz-se, através da Figura 5.44 que as melhores relações surgem entre o PCI t.q. em função do teor de humidade e entre o PCI t.q. em função do PCI b.s., não existindo praticamente nenhuma relação entre as restantes variáveis.



**Figura 5.44** - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor D.

A regressão entre o teor de humidade e o PCI t.q. apresentada nas Figuras 5.45 e 5.46 mostra um coeficiente de determinação moderado positivo, de valor 0,44.

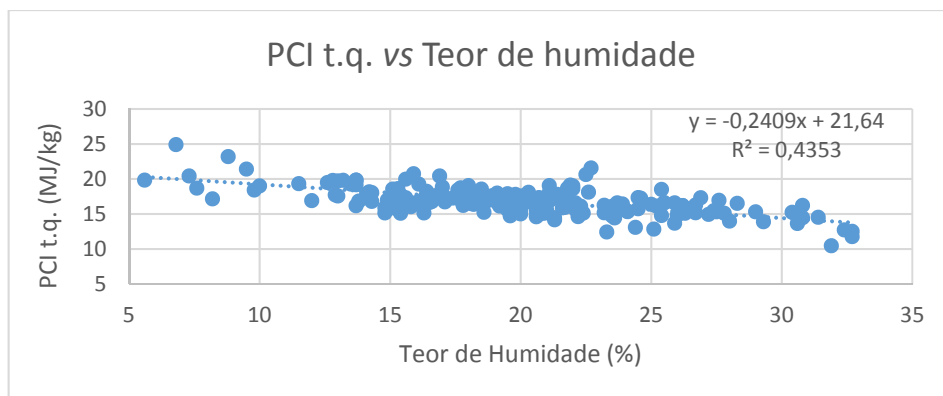
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  21.64024    0.41488   52.16  <2e-16 ***
Humidade     -0.24086    0.01995  -12.07  <2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.465 on 189 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.4353,    Adjusted R-squared:  0.4323
F-statistic: 145.7 on 1 and 189 DF,  p-value: < 2.2e-16

```

**Figura 5.45** - Resultados estatísticos da regressão PCI t.q. vs humidade do CDR do produtor D.



**Figura 5.46** - Relação entre o PCI t.q. *versus* teor de humidade do CDR do produtor D.

Apesar da fraca relação entre o teor de cinzas e o teor de cloro em função de qualquer uma das outras variáveis, efetuou-se o estudo das regressões entre o teor de cinzas com o PCI b.s. (Figuras 5.47 e 5.48) e o teor de cloro com o PCI b.s (Figuras 5.49 e 5.50), tendo-se obtido, respetivamente, os valores de 0,08 e 0,007 de  $R^2$ , o que significa não existir correlação entre as variáveis.

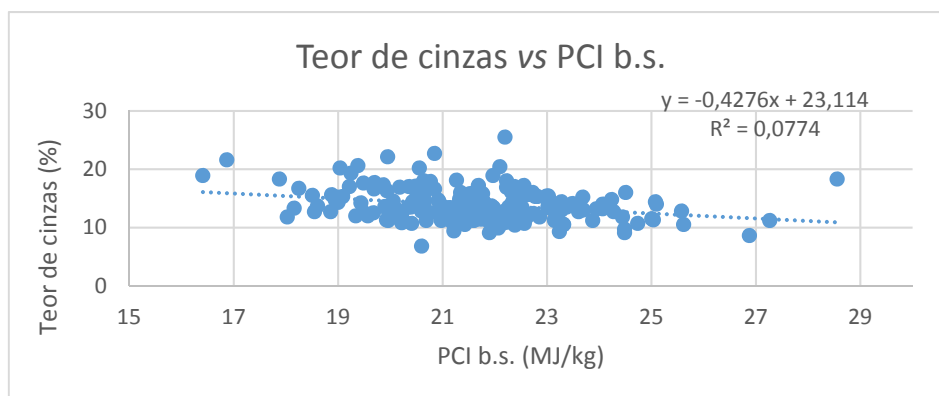
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  23.1137    2.3286   9.926  < 2e-16 ***
PCI_bs       -0.4276    0.1074  -3.982  9.75e-05 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.712 on 189 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.07739,    Adjusted R-squared:  0.07251
F-statistic: 15.85 on 1 and 189 DF,  p-value: 9.752e-05

```

**Figura 5.47** - Resultados estatísticos da regressão entre o Teor de cinzas e o PCI b.s. do CDR do produtor D.



**Figura 5.48** - Relação entre o Teor de cinzas *versus* PCI b.s. do CDR do produtor D.

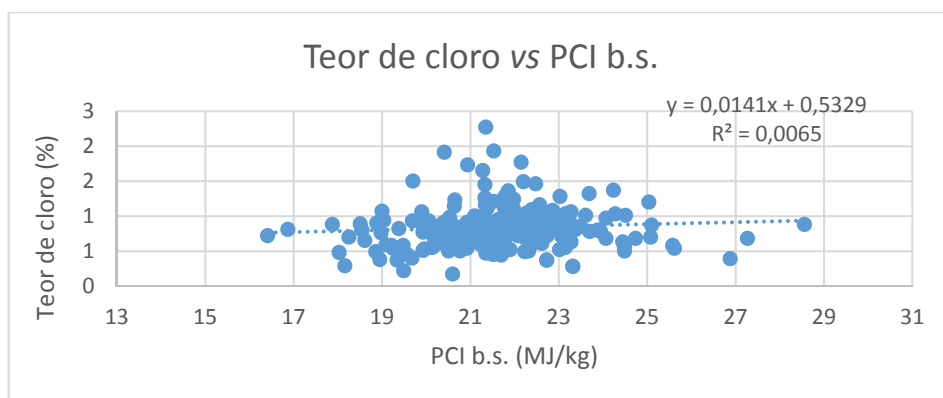
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.52811    0.27263   1.937   0.0542 .
PCI_bs       0.01437    0.01257   1.143   0.2545
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.3175 on 189 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.006864, Adjusted R-squared:  0.001609
F-statistic: 1.306 on 1 and 189 DF, p-value: 0.2545

```

**Figura 5.49** - Resultados estatísticos da regressão entre o teor de cloro e PCI b.s. do CDR do produtor D.



**Figura 5.50** - Relação entre o Teor de Cloro *versus* PCI b.s. do CDR do produtor D.

### ➤ Boxplot

Nos *Boxplot* do PCI t.q., PCI b.s., dos teores de humidade, cinzas e cloro, que se encontram no Anexo G são visíveis, em todos eles, *outliers*. Eliminando esses *outliers* constatou-se que não se evidenciaram alterações significativas no valor de  $R^2$ , o que se comprovou através da análise das Figuras G.22, G.23 e G.24.

## 5.1.5. Produtor E

### 5.1.5.1. Regressão Simples

Na Tabela 5.7 podem observar-se os resultados dos testes estatísticos das 148 amostras recolhidas.

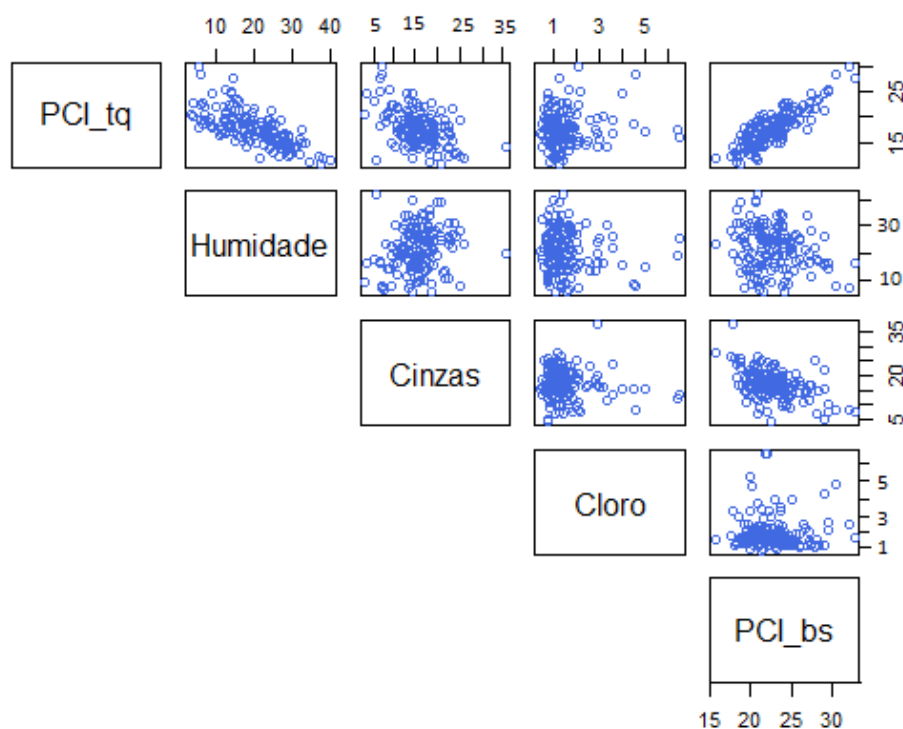
**Tabela 5.7** - Resultado dos testes estatísticos para o produtor E.

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	I.C. 95% para a média
PCI t.q. (MJ/kg)	17,8	3,4	10,9	30,1	[17,2; 18,3]
PCI b.s. (MJ/kg)	22,6	3,0	15,7	32,6	[22,1; 23,1]
Humidade (%)	19,6	8,0	3,6	39,8	[18,3; 20,9]
Teor de cinzas (%)	17,0	5,1	4,2	37,8	[16,1; 17,8]
Teor de cloro (%)	1,5	1,0	0,4	6,6	[1,3; 1,7]

No Anexo F encontram-se os histogramas deste produtor.

➤ **Análise gráfica das relações e regressões entre as variáveis**

Através da análise realizada às relações apresentadas na Figura 5.51, deduz-se que as melhores relações são entre o PCI t.q. em função do Teor de Humidade e entre o PCI t.q. em função do PCI b.s., comparativamente às restantes relações que aparentam a não existência de relação entre as diferentes variáveis.



**Figura 5.51** - Análise gráfica da relação entre variáveis do CDR do produtor E.

Com o auxílio das Figuras 5.52 e 5.53 é visível a relação entre o teor de humidade e o PCI t.q., onde o  $R^2$  assume o valor de 0,49, podendo considerar-se este coeficiente positivo e moderado.

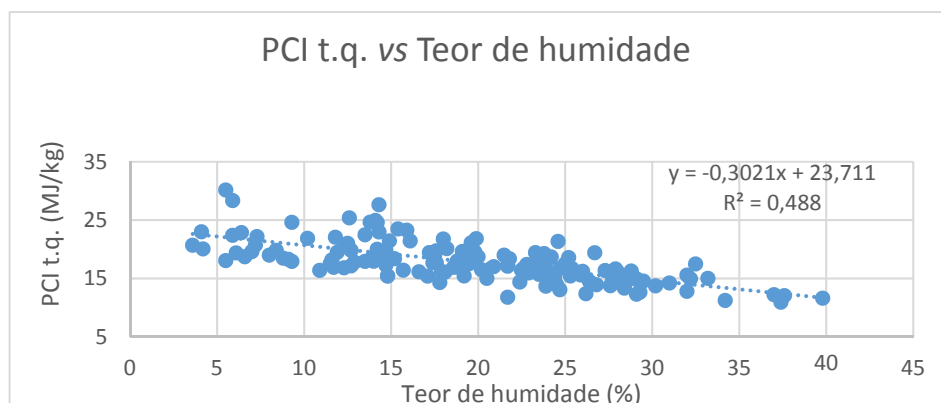
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  23.71118    0.54195   43.75  <2e-16 ***
Humidade     -0.30209    0.02561  -11.80  <2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.471 on 146 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.488,    Adjusted R-squared:  0.4845
F-statistic: 139.1 on 1 and 146 DF,  p-value: < 2.2e-16

```

**Figura 5.52** - Resultados estatísticos da regressão PCI t.q. vs humidade do CDR do produtor E.



**Figura 5.53** - Relação entre o PCI t.q. versus teor de humidade do CDR do produtor E.

Apesar da fraca relação entre o teor de cinzas e o teor de cloro em função de qualquer uma das outras variáveis, efetuou-se o estudo das regressões entre o teor de cinzas com o PCI b.s. (Figuras 5.54 e 5.55), tendo-se obtido o valor de 0,21 para o  $R^2$ , considerado fraco. Realizou-se também o estudo da regressão entre o teor de cloro com o PCI b.s. (Figuras 5.56 e 5.57), cujo  $R^2$  é de 0,0003, o que significa que esta variável não é correlacionável com o PCI b.s..

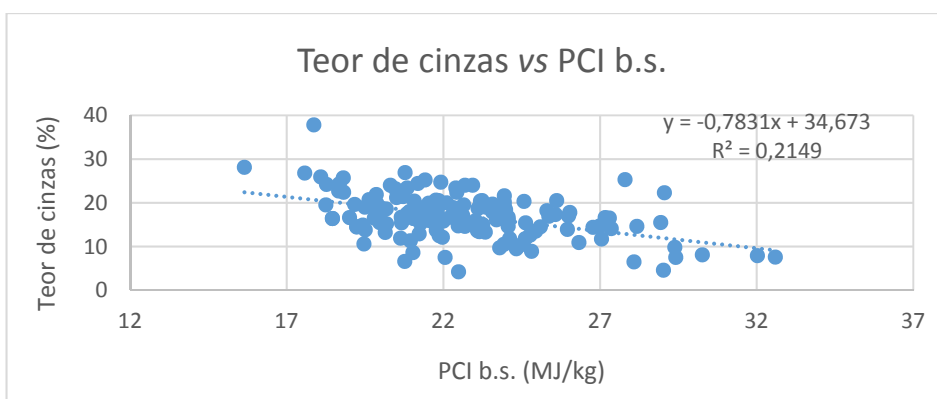
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  34.6731    2.8286   12.258  < 2e-16 ***
PCI_bs       -0.7831    0.1239   -6.321 2.97e-09 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 4.523 on 146 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.2149,    Adjusted R-squared:  0.2095
F-statistic: 39.96 on 1 and 146 DF,  p-value: 2.973e-09

```

**Figura 5.54** - Resultados estatísticos da regressão Teor de cinzas vs PCI b.s. do CDR do produtor E.



**Figura 5.55** – Relação entre o Teor de cinzas vs PCI b.s. do CDR do produtor E.

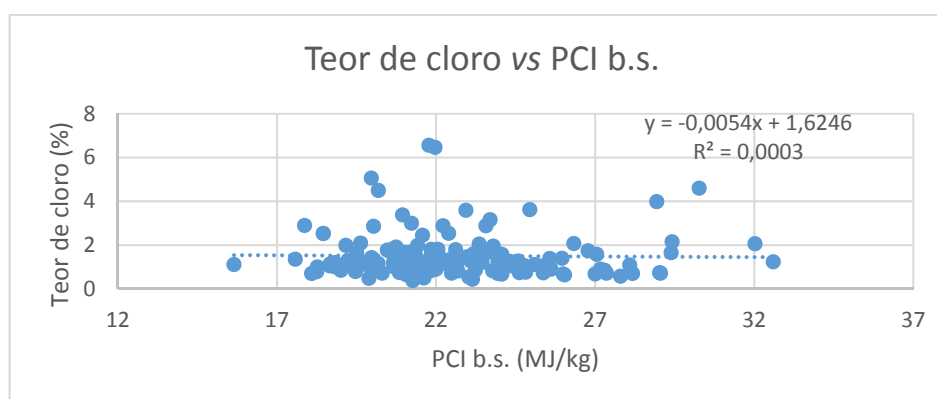
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  1.624552   0.636023   2.554  0.0117 *
PCI_bs      -0.005449   0.027857  -0.196  0.8452
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.017 on 146 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.000262, Adjusted R-squared:  -0.006586
F-statistic: 0.03826 on 1 and 146 DF, p-value: 0.8452

```

**Figura 5.56** - Resultados estatísticos da regressão Teor de cloro vs PCI b.s. do CDR do produtor E.



**Figura 5.57** - Relação entre o teor de Cloro vs PCI b.s. do CDR do produtor E.

### ➤ Boxplot

No Anexo G encontram-se os *Bloxplot* do PCI t.q., PCI b.s., dos teores de humidade, cinzas e cloro deste produtor sendo visíveis *outliers* em todos eles, à exceção do *Boxplot* do teor de

humidade. Eliminando esses *outliers* não se verificaram alterações significativas no valor de  $R^2$ , como se pode verifica nas Figuras G.30, G.31 e G.32.

Em suma, face aos resultados apresentados ao longo da análise estatística das amostras de CDR para os diferentes produtores, relativa aos anos transatos, pode afirmar-se que o aumento do teor de humidade favorece a diminuição do PCI t.q., sendo esta correlação a que apresenta valores mais elevados do coeficiente de determinação.

A uma diminuição do teor de cinzas corresponde um aumento tanto do PCI b.s. como do PCI t.q.. Em todos os produtores o valor do  $R^2$  é maior quando o teor de cinzas se correlaciona com o PCI b.s., à exceção do produtor B. Contudo, os valores correspondentes ao coeficiente de determinação do teor de cinzas são sempre inferiores aos do teor de humidade.

O teor de cloro não é correlacionável com nenhuma das variáveis, apresentando valores de  $R^2$  próximos de zero.

Excluindo os *outliers* não se verificaram alterações significativas no valor de  $R^2$  em qualquer dos produtores.

A Tabela 5.8 demonstra os valores do  $R^2$  obtidos das correlações para cada produtor, sendo o produtor A aquele que apresenta as melhores e o D as piores correlações.

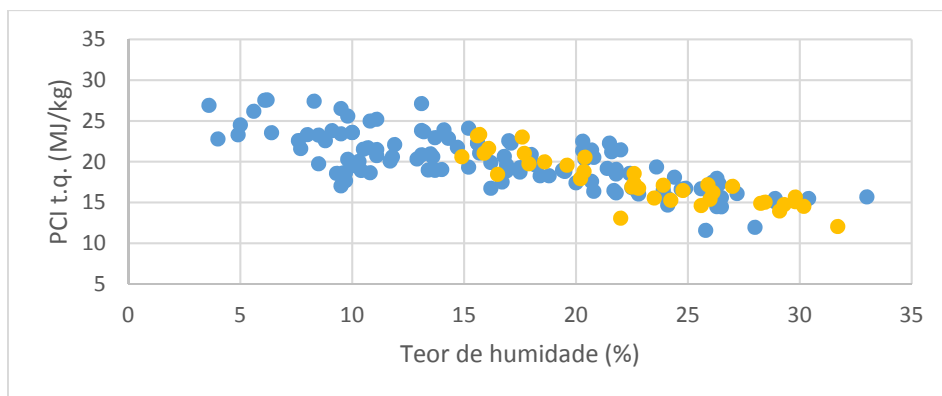
**Tabela 5.8** - Resumo dos valores do  $R^2$  das correlações dos diferentes produtores.

	PCI t.q. ~ Humidade	Cinzas ~ PCI b.s.	Cloro ~ PCI b.s.
<b>Produtor A</b>	0,55	0,49	0,085
<b>Produtor B</b>	0,58	0,15	0,001
<b>Produtor C</b>	0,38	0,27	0,058
<b>Produtor D</b>	0,44	0,077	0,0065
<b>Produtor E</b>	0,49	0,21	0,0003

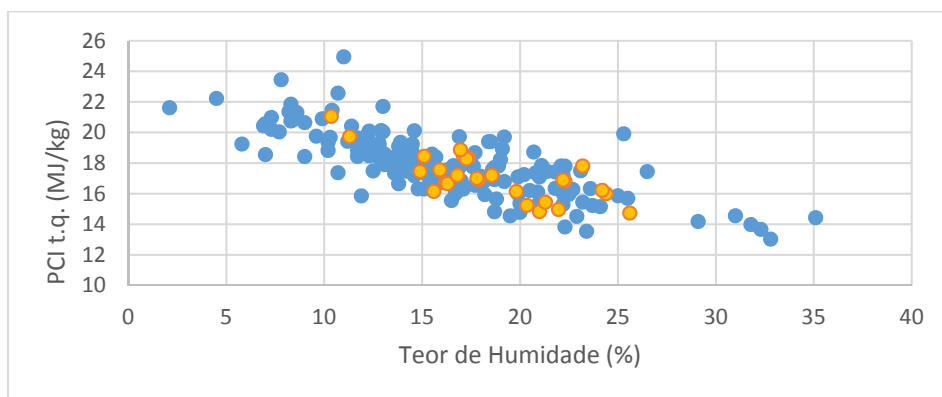
## 5.2. Validação das correlações obtidas

O início deste estudo consistiu na comparação dos dados observados em 2015/2016 com os de 2017, de modo a verificar a existência da coerência temporal para os diferentes parâmetros (PCI t.q. e teor de cinzas), que é notória nos gráficos das Figura 5.58 à Figura 5.62, para o PCI t.q. e nos gráficos das Figura 5.63 à Figura 5.67 para o teor de cinzas. Os pontos azuis ilustram os dados observados relativos aos anos de 2015/2016, e os amarelos os dados observados em 2017.

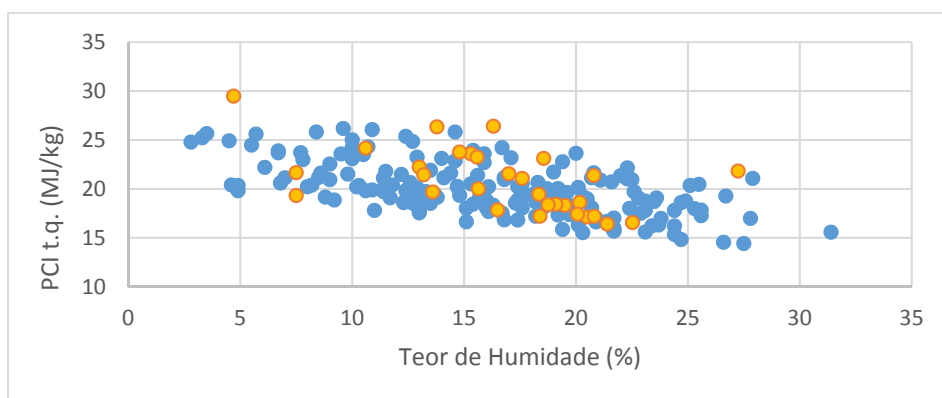




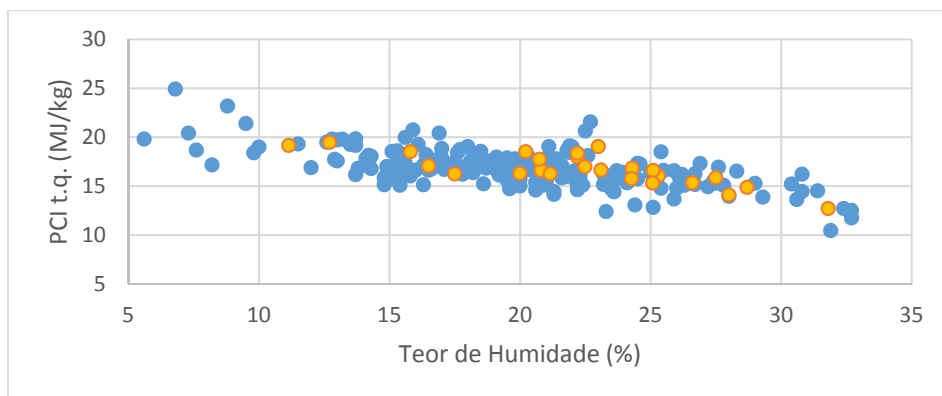
**Figura 5.58** - PCI t.q. vs Teor de Humidade de 2016 e 2017 - Produtor A.



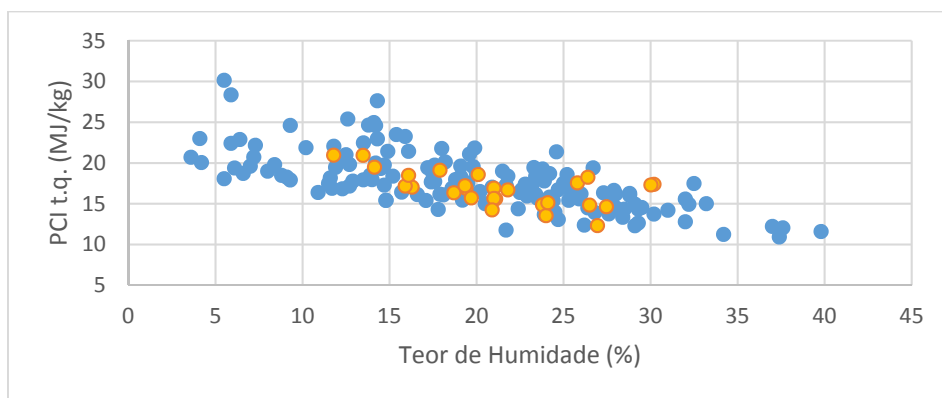
**Figura 5.59** - PCI t.q. vs Teor de Humidade de 2015/2016 e 2017 - Produtor B.



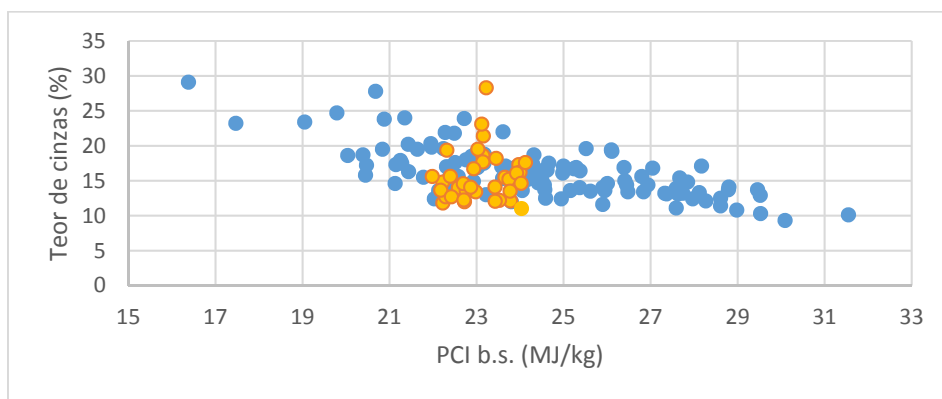
**Figura 5.60** - PCI t.q. vs Teor de Humidade de 2015/2016 e 2017 - Produtor C.



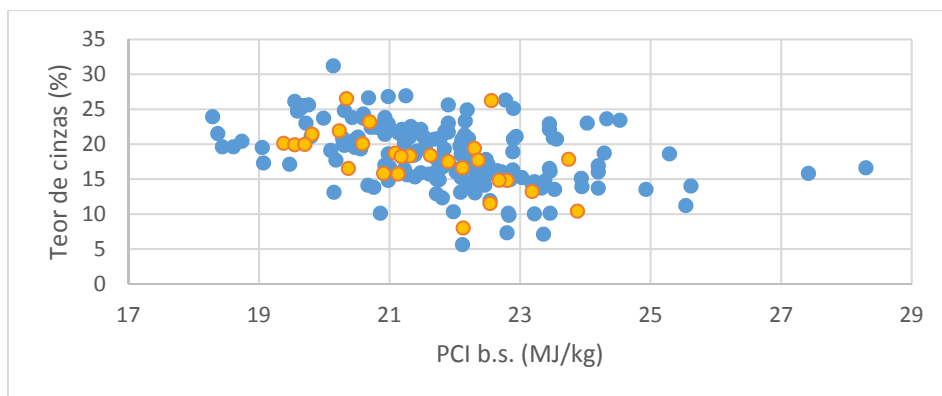
**Figura 5.61** - PCI t.q. vs Teor de Humidade de 2015/2016 e 2017 - Produtor D.



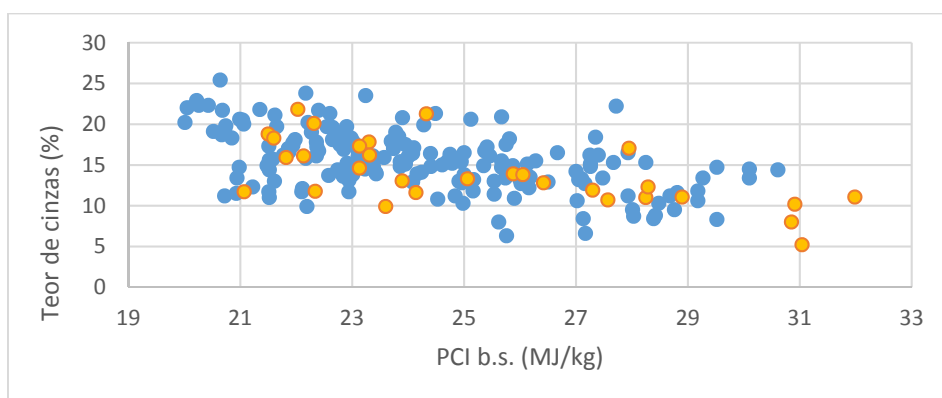
**Figura 5.62** - PCI t.q. vs Teor de Humidade de 2015/2016 e 2017 - Produtor E.



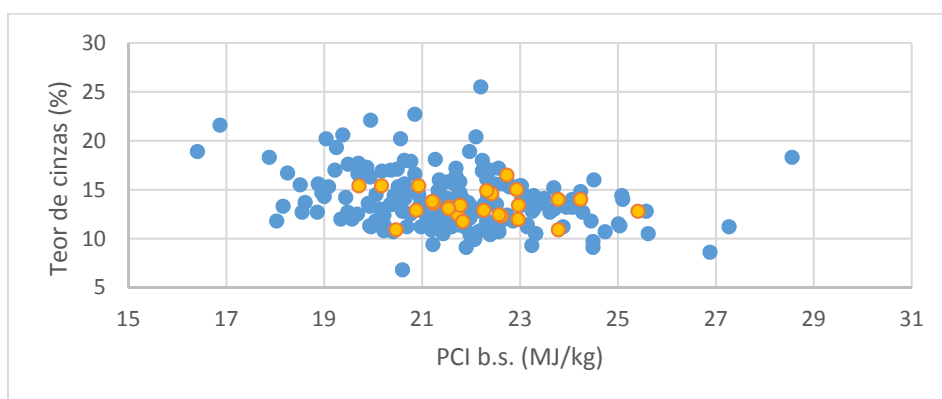
**Figura 5.63** - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2016 e 2017 - Produtor A.



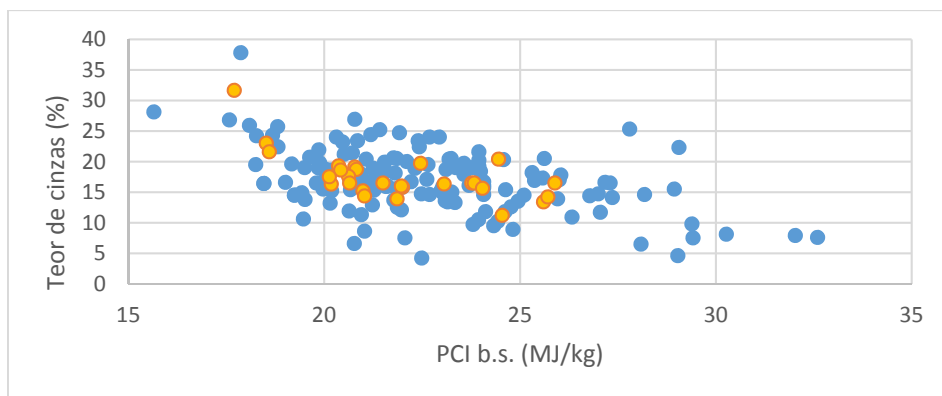
**Figura 5.64** - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2015/2016 e 2017 - Produtor B.



**Figura 5.65** - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2015/2016 e 2017 - Produtor C.



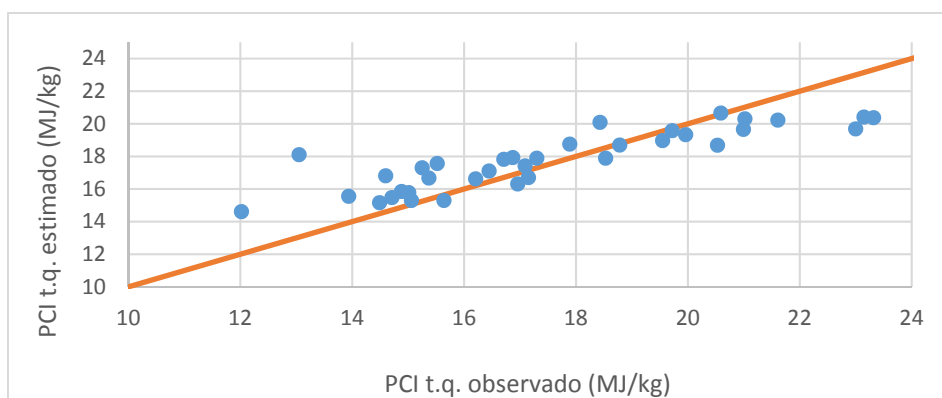
**Figura 5.66** - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2015/2016 e 2017 - Produtor D.



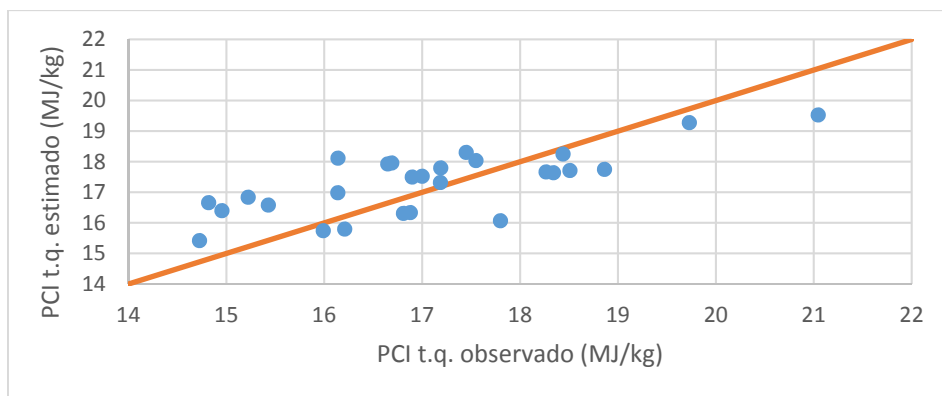
**Figura 5.67** - Teor de cinzas vs PCI b.s. de 2015/2016 e 2017 - Produtor E.

Foram validadas as equações obtidas na secção 5.1, com os dados de 2017 dos diferentes produtores, depois de conhecido o teor de humidade. O objetivo das validações consiste no desenvolvimento de um modelo matemático, que possa ser usado para prever os resultados de futuros ensaios. Foi utilizado o modelo de regressão de mínimos quadrados, por ser o mais preciso.

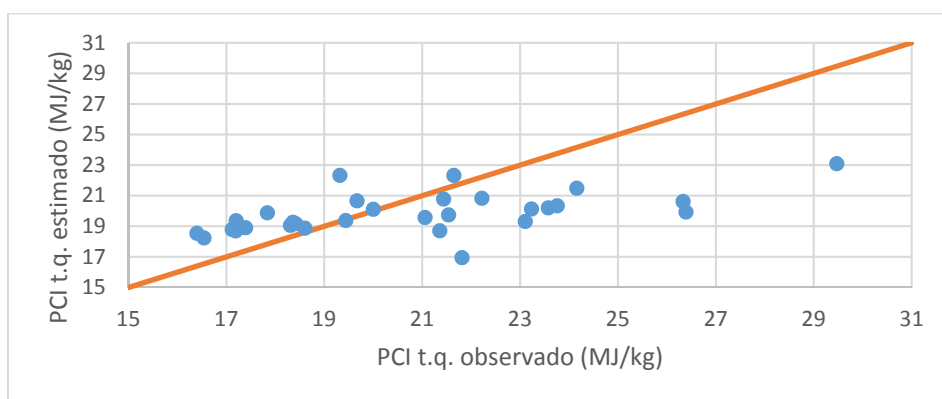
Como verificado nos gráficos seguintes constata-se que o valor de PCI t.q. observado não é igual ao estimado, pois o ajuste não é perfeito ( $R^2 \neq 1$  e  $erros \neq 0$ ). Para um I.C.<sub>.95%</sub>, a soma do quadrado dos erros apresenta para o produtor A um valor igual a 2,82; para o produtor B, 1,33; para o produtor C, 8,44; para o produtor D, 1,47 e para o produtor E, 3,24.



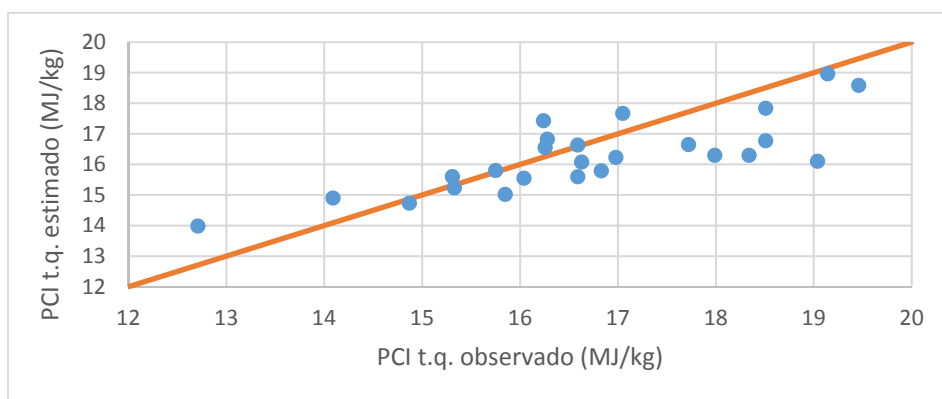
**Figura 5.68** - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor A.



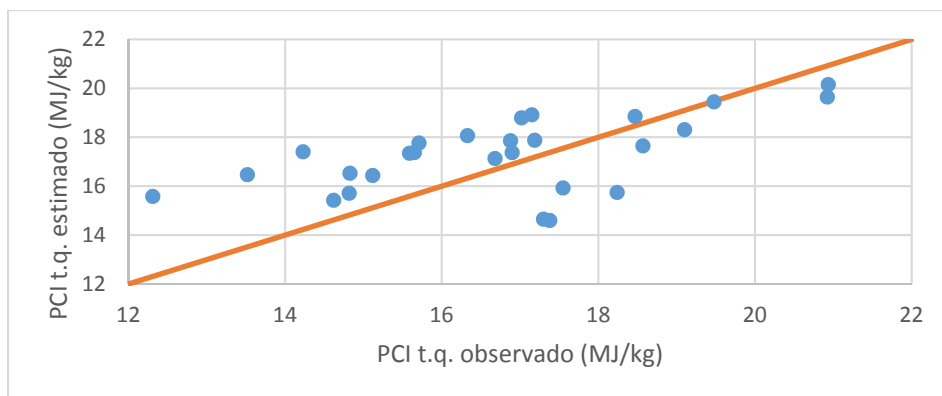
**Figura 5.69** - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor B.



**Figura 5.70** - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor C.

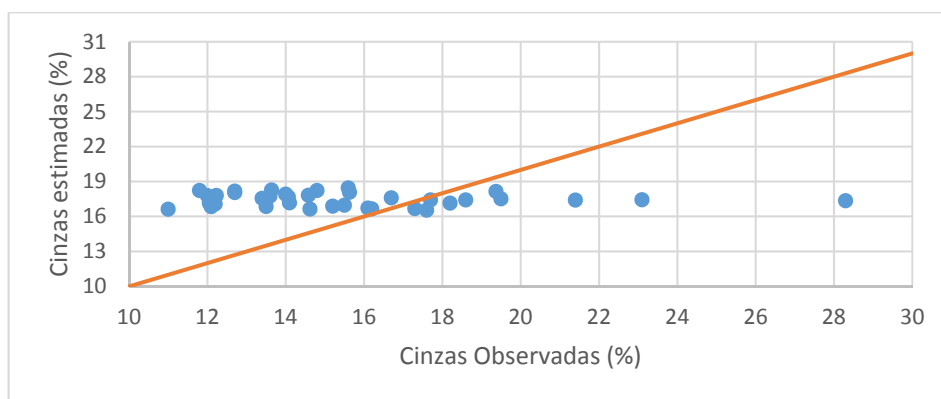


**Figura 5.71** - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor D.

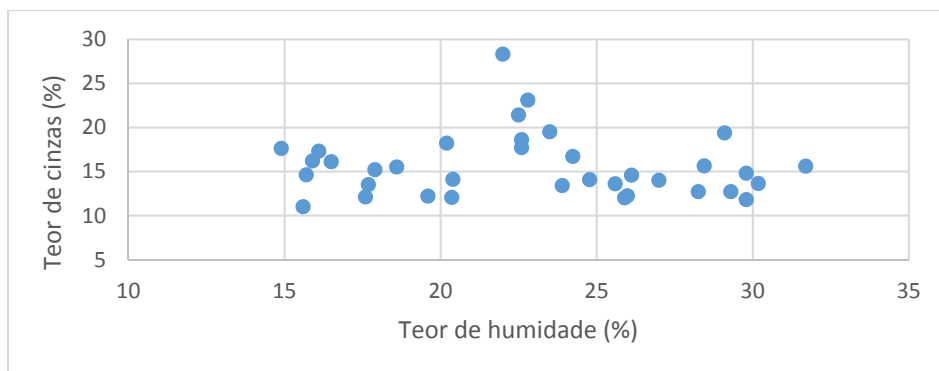


**Figura 5.72** - PCI t.q. estimado vs observado de 2017 - Produtor E.

A partir do momento que é conhecido o valor do PCI t.q. estimado, obtém-se o PCI b.s., recorrendo à Equação 31 do ponto 4.2.6. dos Materiais e Métodos. Conhecido o PCI b.s., determina-se o teor de cinzas. Constatou-se que os teores de cinzas estimados diferem bastante dos observados, como traduzido na Figura 5.73 para o produtor A e no Anexo H para os restantes produtores. Esta diferença explica-se pelo cálculo do PCI b.s. advir do teor de humidade e, como tal, o teor de cinzas é indiretamente estimado a partir do teor de humidade. Pela observação da Figura 5.74 conclui-se que os teores de humidade e de cinzas são duas variáveis não correlacionáveis entre si.



**Figura 5.73** - Teor de Cinzas estimado vs observado de 2017 - Produtor A.

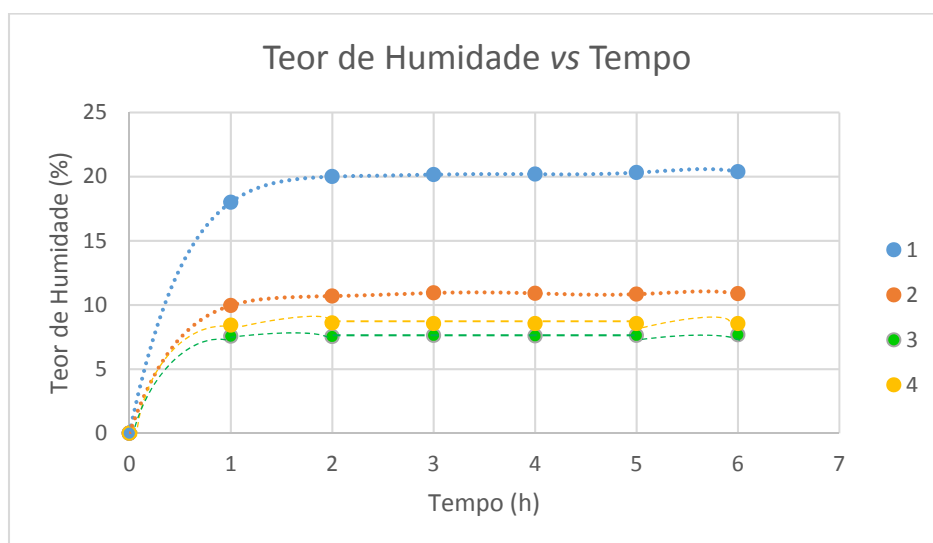


**Figura 5.74** - Teor de cinzas vs teor de humidade para os dados de 2017 - Produtor A.

### 5.3. Tentativas de melhoria das correlações

De entre os diferentes métodos analíticos referidos no ponto 4.2., a determinação do teor de humidade revelou ser o método mais célere na determinação do PCI t.q. e o que apresentou o valor mais elevado de  $R^2$ . Como tal, surgiu a necessidade de analisar a evolução do teor de humidade ao longo do tempo, com o objetivo de perceber se seria ou não necessário uma permanência de 6 horas do CDR na estufa, realizando-se, por isso, experiências prévias laboratoriais de hora a hora, em 4 amostras recolhidas em diferentes pilhas de resíduos do produtor A.

Face aos resultados obtidos, visíveis na Figura 5.75, constatou-se que da 2ª à 5ª hora o teor de humidade manteve-se praticamente constante, observando-se um ligeiro aumento entre a 5ª e a 6ª hora.



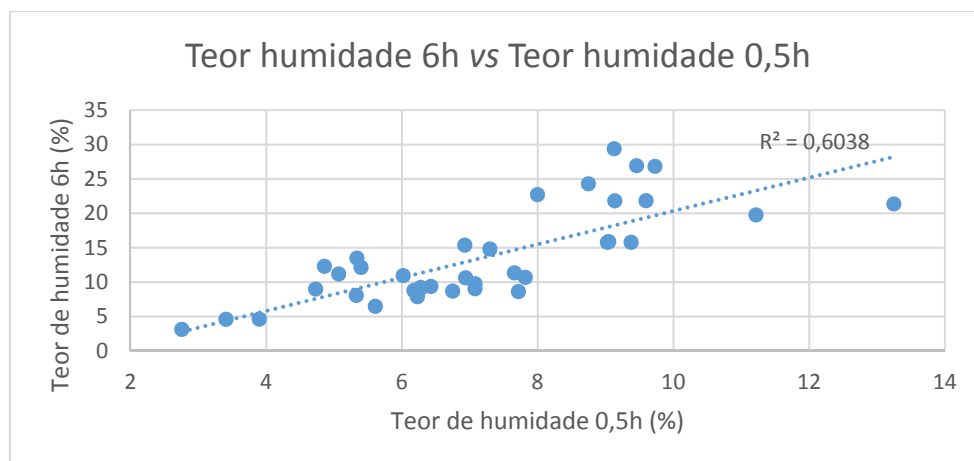
**Figura 5.75** - Teores de humidade de hora a hora.

Através da análise do comportamento da linha polinomial da Figura 5.75, infere-se que o teor da humidade ao fim de meia hora pode ser uma variável relevante para a otimização da regressão. Nesse sentido, foram realizados novos ensaios ao teor de humidade ao fim de 0.5h, 1h, 2h e 6h a um elevado número de amostras de CDR provenientes da pilha e ainda a algumas amostras de CDR dos camiões.

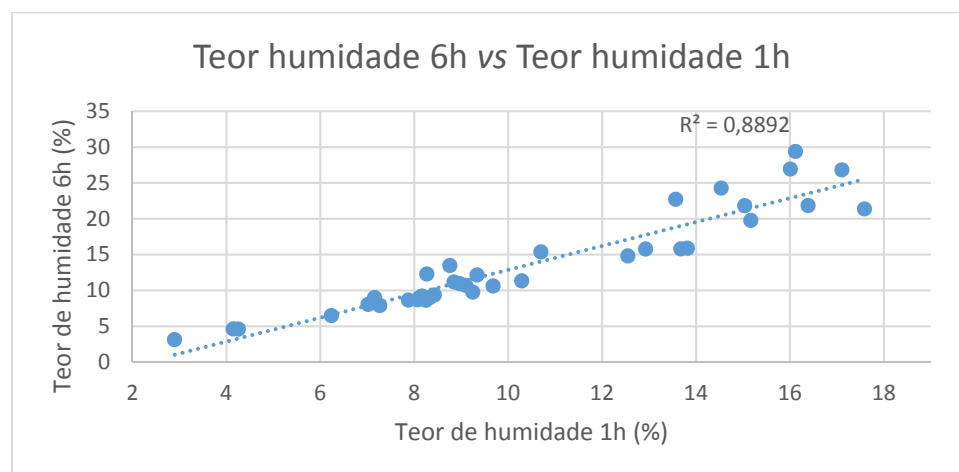
- **Amostras recolhidas da pilha**

Houve necessidade de conciliar o uso dos equipamentos existentes no laboratório, não só para realizar os ensaios diários às amostras da AVE, efetuados pelos seus operadores, como também na realização dos ensaios de melhoria efetuados nas amostras recolhidas no produtor A. Procedeu-se à recolha das amostras, numa base diária, sempre que possível.

A influência do tempo no teor de humidade é visível nas Figuras 5.76, 5.77 e 5.78.

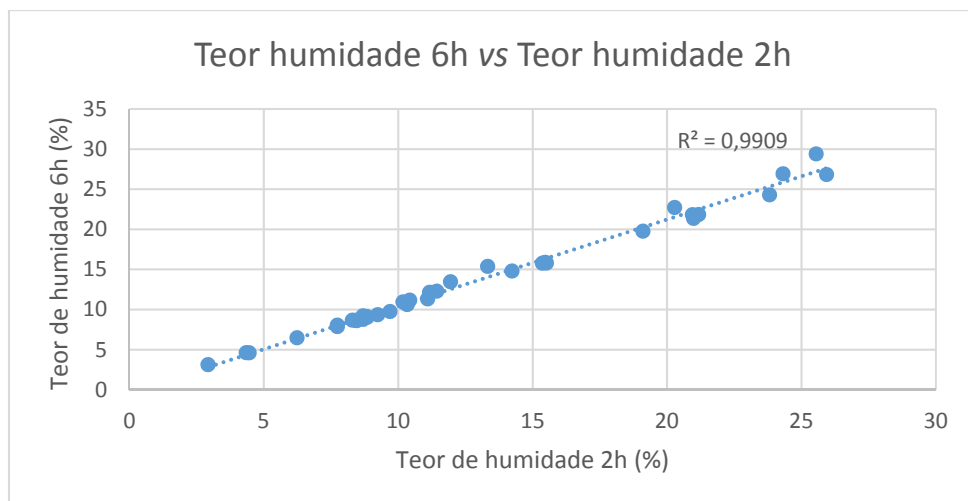


**Figura 5.76** - Teor de humidade 6h vs Teor de humidade 0,5h da pilha.



**Figura 5.77** - Teor de humidade 6h vs Teor de humidade 1h da pilha.

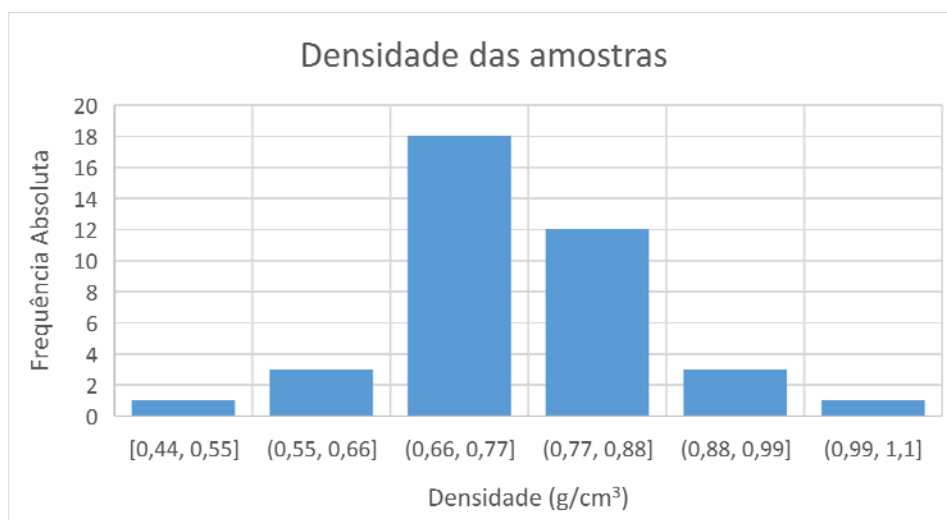




**Figura 5.78** - Teor de humidade de 6h vs Teor de humidade de 2h da pilha.

Neste estudo verificou-se que o  $R^2$  aumentou significativamente da Figura 5.76 para a Figura 5.78, com o aumento do tempo, e que na maioria das amostras existe uma grande semelhança entre o teor de humidade das 2 e das 6 horas, enquanto que numa pequena minoria foi notório um aumento do teor de humidade que pode variar até 3%. Conclui-se, assim, que se pode reduzir o tempo de permanência dos resíduos na estufa de 6 horas para 2 horas, tornando o método mais expedito.

Testou-se também a influência da densidade do CDR (Figura 5.79), de acordo com o ponto 4.2.8. dos Materiais e Métodos, onde se verificou que esta grandeza varia de 0,44 a 1,08 g/cm<sup>3</sup>, com média de 0,77 e desvio padrão de 0,11.



**Figura 5.79** - Histograma da densidade das amostras da pilha de CDR do produtor A.

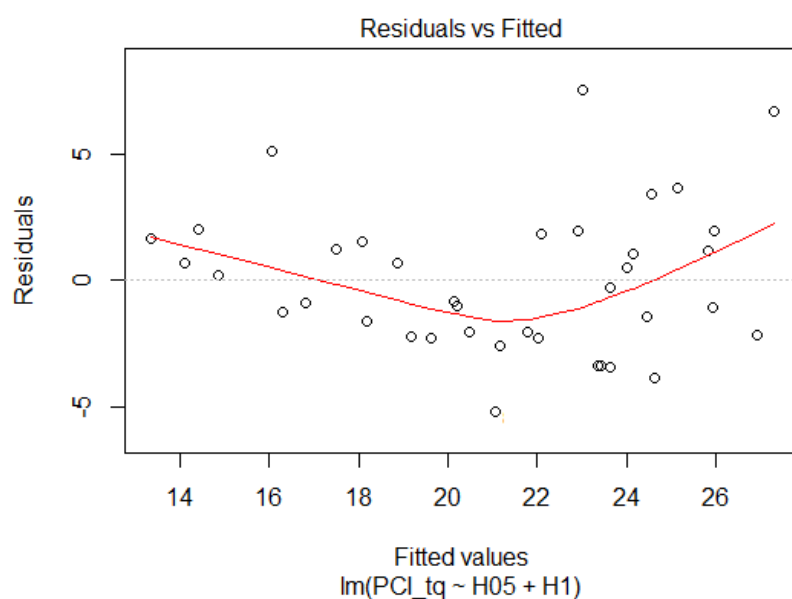
Determinou-se o PCI t.q. destas amostras obedecendo ao ponto 4.2.6. dos Materiais e Métodos para obter a melhor regressão deste com as diferentes humidades e densidades, tal como visível no Anexo I. No decorrer deste estudo percebeu-se que a densidade em todas elas é uma variável não significativa, que não influencia a equação da reta e que não ajuda a melhorar o  $R^2$ .

Através da Figura 5.80 constatou-se que o teor de humidade ao fim de 0,5h é significativo e ao fim de 1h muito significativo, comprovando-se assim ser esta a melhor escolha. Para além disso, é a que apresenta o valor mais elevado de  $R^2$  e é também o método mais célere.

Coefficients:					
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )	
(Intercept)	27.9778	1.6930	16.525	< 2e-16	***
H05	1.6172	0.5491	2.945	0.0057	**
H1	-1.7754	0.3116	-5.698	1.93e-06	***
---					
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 2.925 on 35 degrees of freedom					
Multiple R-squared: 0.6461, Adjusted R-squared: 0.6258					
F-statistic: 31.94 on 2 and 35 DF, p-value: 1.277e-08					

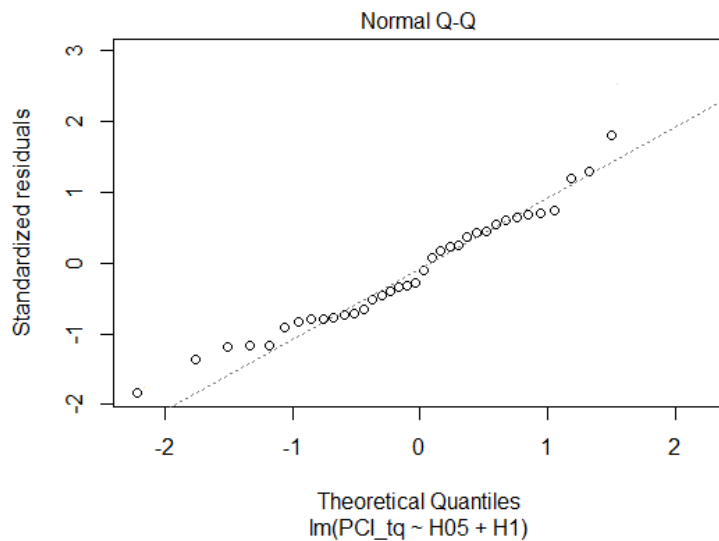
**Figura 5.80** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. com os teores de humidade 0,5h e 1h da pilha de CDR do produtor A.

Através da Figura 5.81 infere-se que o modelo da regressão múltipla é adequado, uma vez que os pontos se encontram aleatoriamente distribuídos, mostrando que os resíduos apresentam uma variância constante.



**Figura 5.81** - Representação dos valores estimados de PCI t.q. vs resíduos na amostragem da pilha.

Apesar do número de amostras ser reduzido, verificou-se na Figura 5.82 que a maioria dos resíduos se dispõe em torno de uma linha reta, não violando o pressuposto da normalidade.



**Figura 5.82** - Representação da distribuição normal da amostragem da pilha.

Posteriormente, determinou-se o teor de cinzas de acordo com o ponto 4.2.5., obtendo-se na Figura 5.83 a sua regressão com o PCI b.s., sendo esta variável muito significativa. Na Figura 5.84 o  $R^2$  toma valores de 0,55.

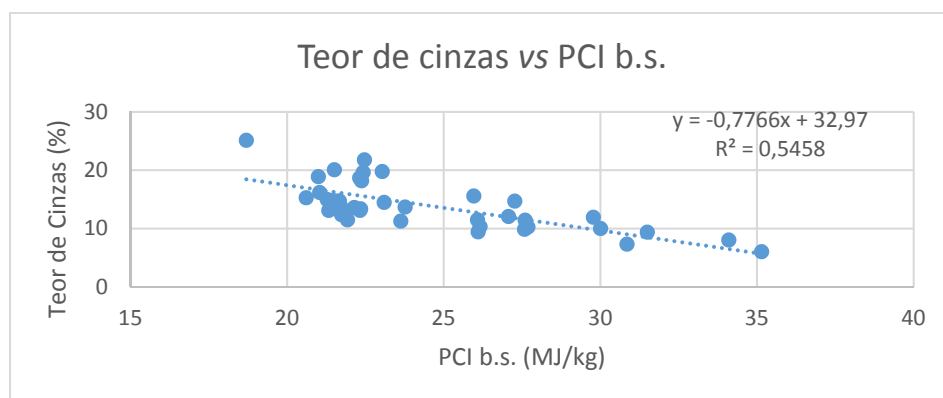
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  32.9705     2.9475   11.186 2.86e-13 ***
PCI_bs       -0.7766     0.1181   -6.577 1.18e-07 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.856 on 36 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5458,    Adjusted R-squared:  0.5332
F-statistic: 43.26 on 1 and 36 DF, p-value: 1.185e-07

```

**Figura 5.83** – Regressão linear entre o teor de cinzas e o PCI b.s. da pilha de CDR do produtor A.

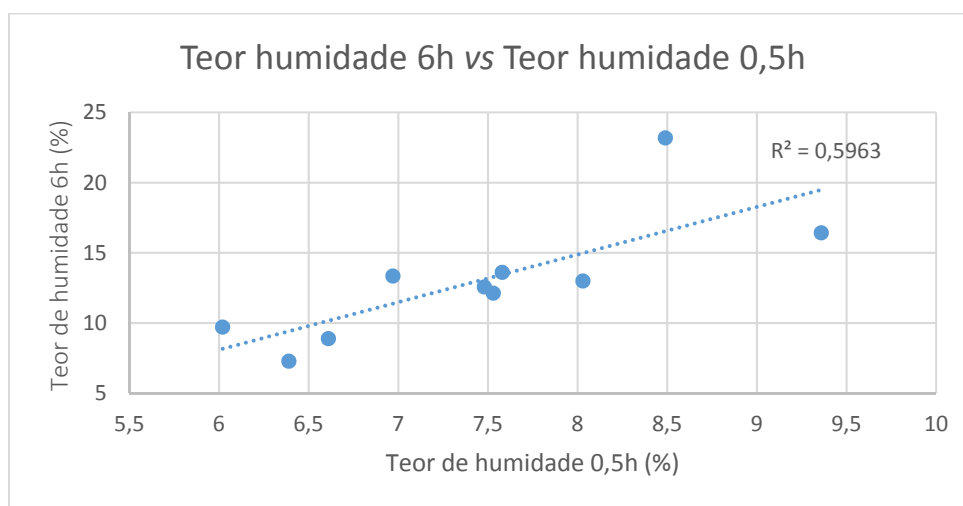


**Figura 5.84** - Relação entre o teor de cinzas e o PCI b.s. da pilha de CDR do produtor A.

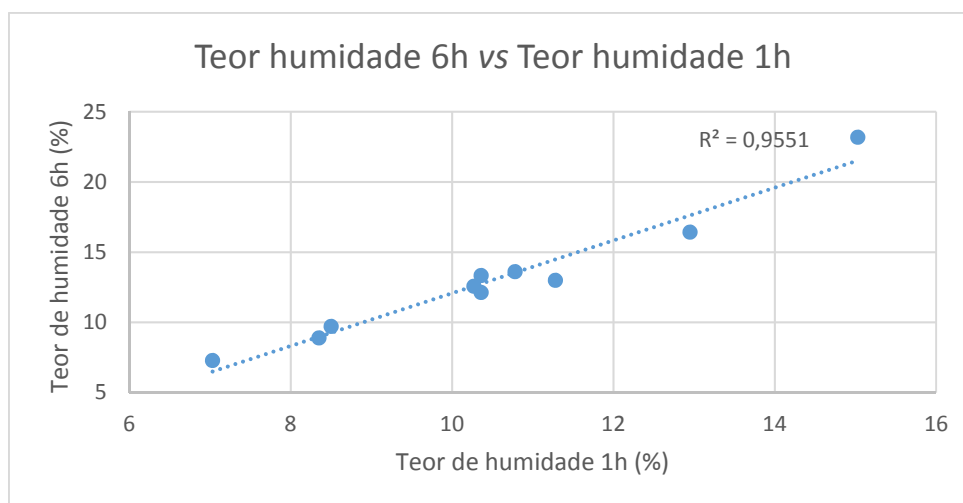
- Amostras recolhidas dos camiões

O procedimento experimental efetuado na amostragem do camião foi igual ao da pilha. O número de ensaios efetuados às amostras dos camiões foi mais reduzido, uma vez que a quantidade de amostra semanal proveniente das cimenteiras nem sempre era suficiente para que estes ensaios fossem realizados, dando sempre prioridade aos ensaios da empresa. E, para além disso, estas amostras eram apenas recebidas uma vez por semana.

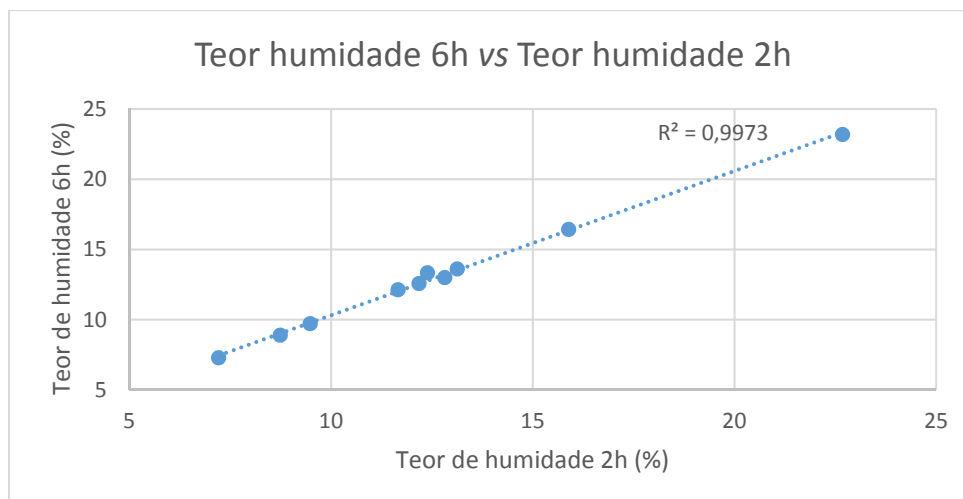
A influência do tempo no teor de humidade é visível nas Figuras 5.85, 5.86 e 5.87.



**Figura 5.85** - Teor de humidade de 6h vs Teor de humidade de 0,5h do camião.



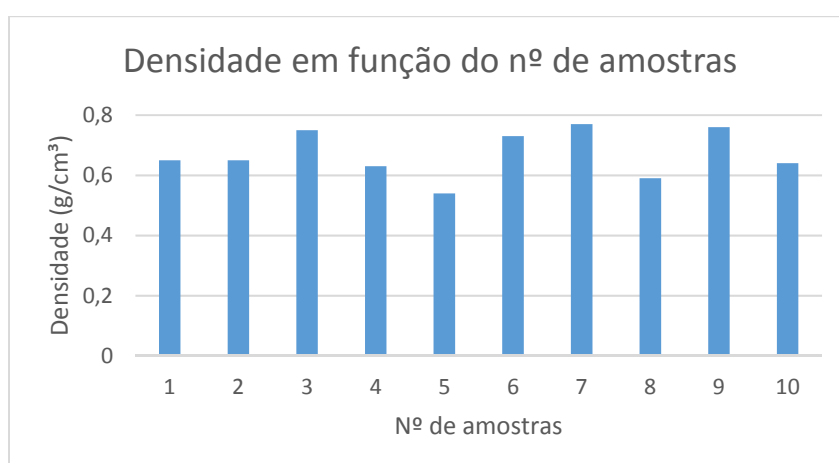
**Figura 5.86** - Teor de humidade de 6h vs Teor de humidade de 1h do camião.



**Figura 5.87** - Teor de humidade de 6h vs Teor de humidade de 2h do camião.

Tal como referido anteriormente, verificou-se uma melhoria do  $R^2$    medida que o tempo aumenta (Figura 5.85   5.87). Constatou-se também que os valores dos teores de humidade ao fim de 2 e de 6 horas são praticamente iguais, podendo reduzir-se para 2 horas o tempo de permanência do CDR na estufa. Quanto ao teor de humidade ao fim de 1 hora, observou-se que o facto do  $R^2$  ter sido mais elevado nesta amostragem (Figura 5.86), comparativamente à amostragem da pilha, poderá ser explicado pelo reduzido número de pontos utilizados no ajuste da reta.

Em relação à densidade do CDR (Figura 5.88), esta varia de 0,54 a 0,77 g/cm , com média de 0,67 e desvio padrão de 0,078.



**Figura 5.88** - Gráfico de barras da densidade de 10 amostras do camião, produtor A.

As regressões do PCI com as variáveis independentes são visíveis no Anexo I. Concluiu-se que, mais uma vez, a densidade não era significativa na maioria das regressões, sendo muito pouco significativa (•) em duas delas.

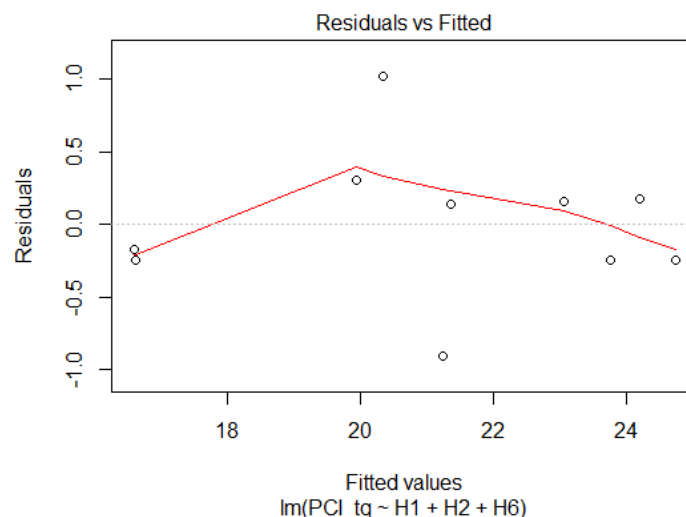
Face aos resultados obtidos no Anexo I, relativamente à amostragem do camião, constatou-se ser a da Figura 5.89 a melhor correlação, onde o teor de humidade ao fim de 1h é pouco significativo e muito significativo ao fim de 2 e 6 horas.

Atendendo ao reduzido número de amostras com este tipo de amostragem, o  $R^2$  apresenta, geralmente, valores elevados.

Coefficients:					
	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )	
(Intercept)	23.6877	1.7401	13.613	9.76e-06	***
H1	1.1073	0.4181	2.649	0.038097	*
H2	7.4865	0.9189	8.147	0.000184	***
H6	-8.3519	0.9077	-9.201	9.29e-05	***
---					
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Residual standard error: 0.6127 on 6 degrees of freedom					
Multiple R-squared: 0.9713, Adjusted R-squared: 0.9569					
F-statistic: 67.6 on 3 and 6 DF, p-value: 5.134e-05					

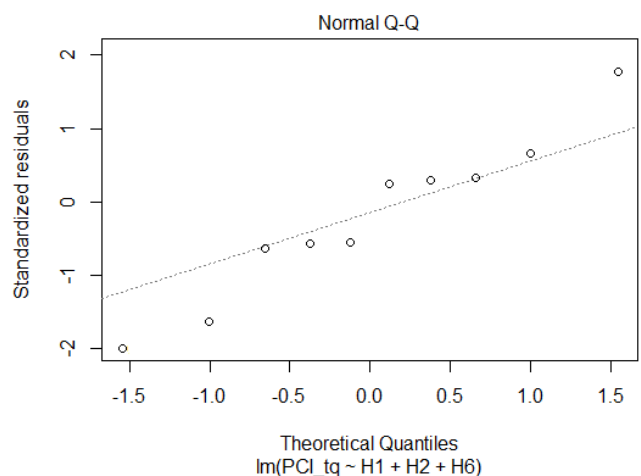
**Figura 5.89** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. com os teores de humidade de 1, 2 e 6 horas do camião, produtor A.

Através da Figura 5.90 também se comprovou que o modelo da regressão múltipla foi adequado, tendo os resíduos apresentado uma variância constante.



**Figura 5.90** - Representação dos resíduos vs valores estimados do PCI t.q. na amostragem do camião.

Como o número de amostras é bastante reduzido, torna-se difícil tirar conclusões acerca do pressuposto da normalidade da Figura 5.91. No entanto, prevê-se que este pressuposto não deva ser violado caso o número de amostras aumente.



**Figura 5.91** - Representação da distribuição normal na amostragem do camião.

Por último determinou-se o teor de cinzas. A Figura 5.92 apresenta a sua correlação com o PCI b.s. (variável pouco significativa \*) e o gráfico da Figura 5.93 mostra um  $R^2=0,58$ .

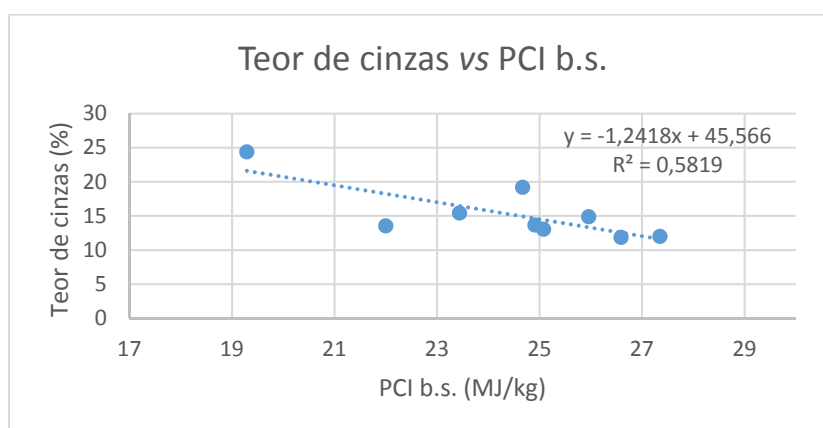
```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  45.5660     9.7393   4.679  0.00226 **
PCI_bs       -1.2418     0.3979  -3.121  0.01682 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.8 on 7 degrees of freedom
(1 observation deleted due to missingness)
Multiple R-squared:  0.5819,    Adjusted R-squared:  0.5222
F-statistic: 9.742 on 1 and 7 DF,  p-value: 0.01682

```

**Figura 5.92** – Regressão linear entre o teor de cinzas e o PCI b.s. do camião, produtor A.

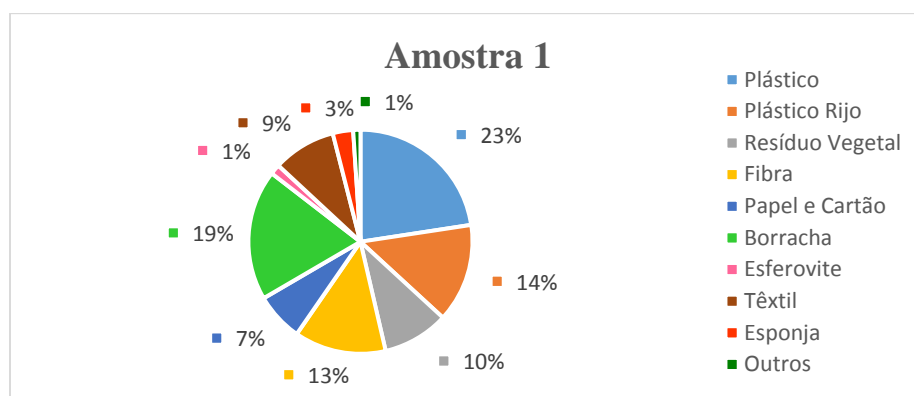


**Figura 5.93** - Relação entre o teor de cinzas e o PCI b.s. do camião, produtor A.

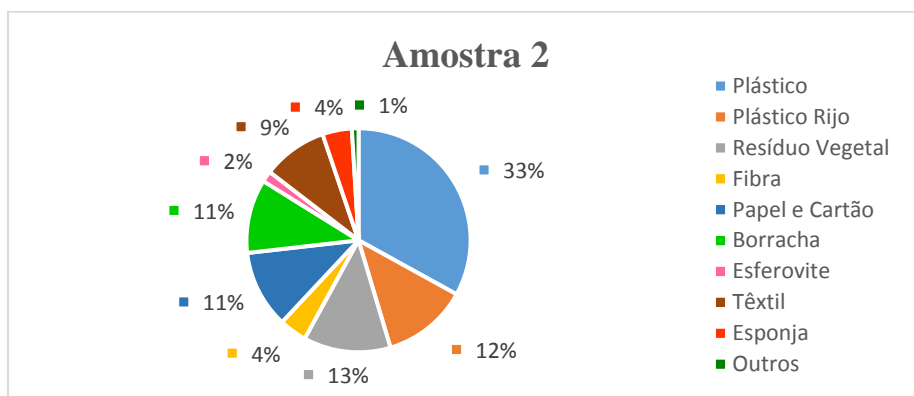
## 5.4. Contribuição dos constituintes das amostras de CDR nos diferentes parâmetros

No sentido de compreender como é que o tipo de material constituinte de cada amostra poderia influenciar as regressões, houve necessidade de fazer uma triagem manual na linha de produção do produtor A. A recolha aleatória de resíduos possibilitou que a amostra fosse o mais representativa possível da população. Esta foi efetuada a partir de diferentes fluxos de CDR. Atendendo à heterogeneidade das amostras houve necessidade de convertê-las em categorias o mais homogêneas possível, destacando-se entre elas: plástico, plástico rijo, resíduo vegetal, fibra, papel e cartão, borracha, esfervite, têxtil, esponja e outros (metais e vidro). Como estes materiais apresentavam grandes dimensões tiveram de ser reduzidos por um processo manual, com o auxílio de ferramentas apropriadas para que, posteriormente, pudessem ser triturados.

Através da visualização dos gráficos circulares das 5 diferentes amostras da Figura 5.94 à 5.98, foi notória a composição quantitativa, variável de amostra para amostra, justificando a heterogeneidade do CDR, onde, o plástico se destacou como o constituinte maioritário e a esponja o minoritário.

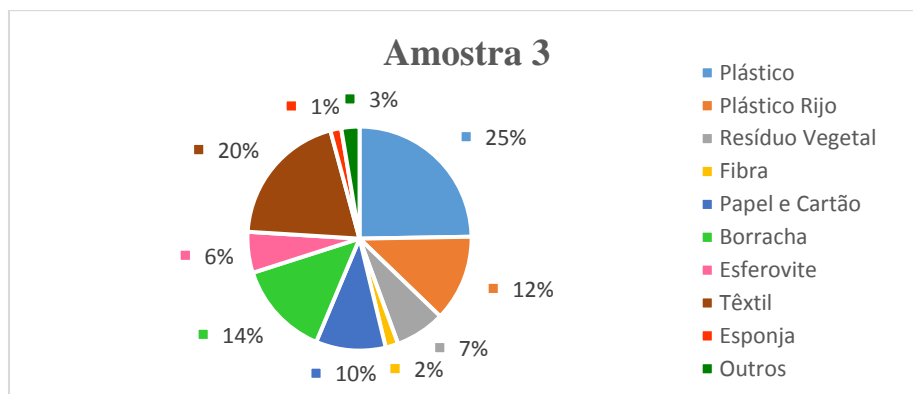


**Figura 5.94** - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 1, Produtor A.

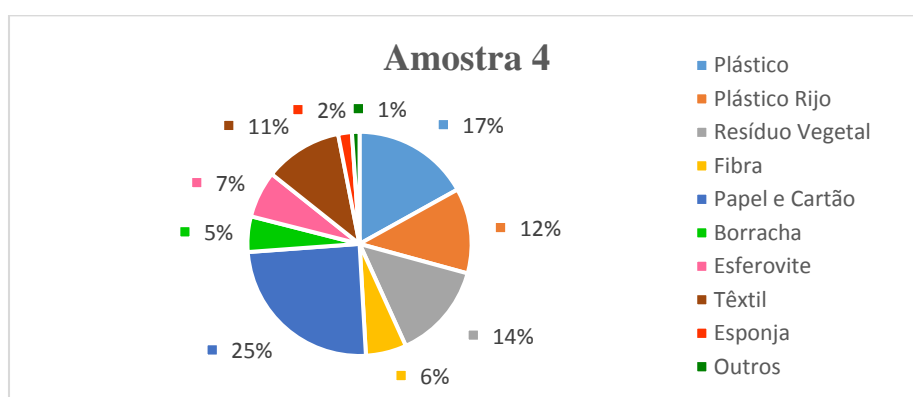


**Figura 5.95** - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 2, Produtor A.

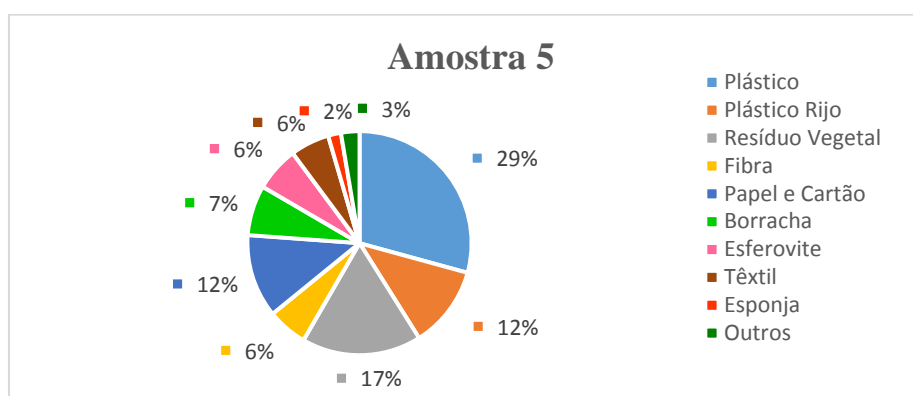




**Figura 5.96** - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 3, Produtor A.



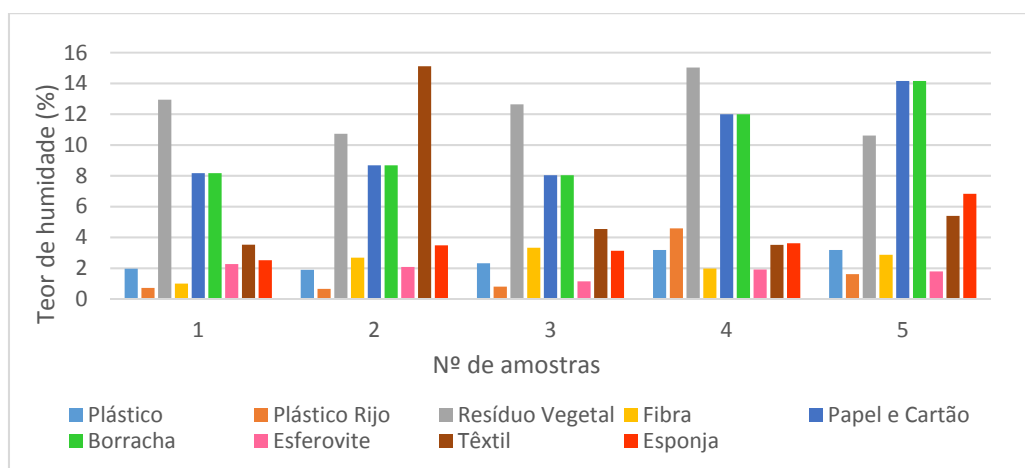
**Figura 5.97** - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 4, Produtor A.



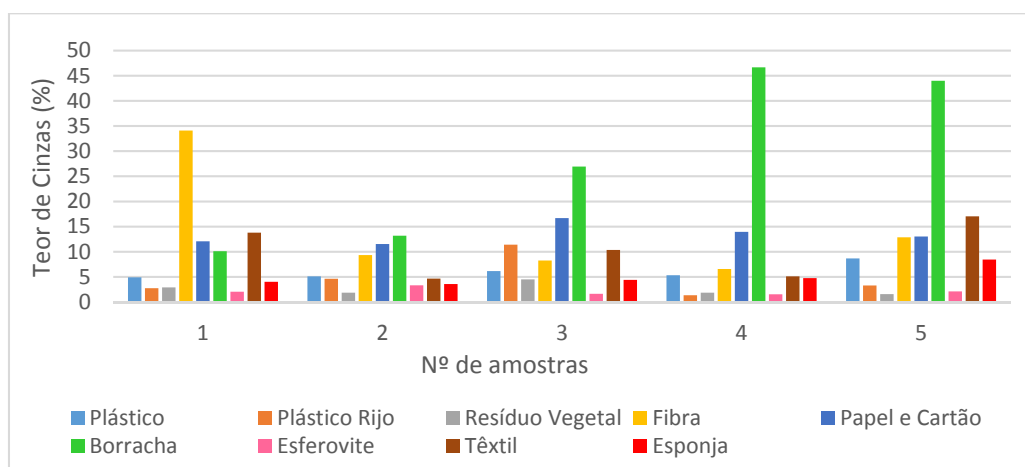
**Figura 5.98** - Composição quantitativa dos fluxos de materiais da amostra 5, Produtor A.

Seguidamente, avaliou-se o impacto dos teores de humidade, cinzas e cloro e o PCI t.q. de cada um dos componentes que entram na constituição das 5 amostras, com o propósito de reconhecer a sua variabilidade, não só intra como inter amostras.

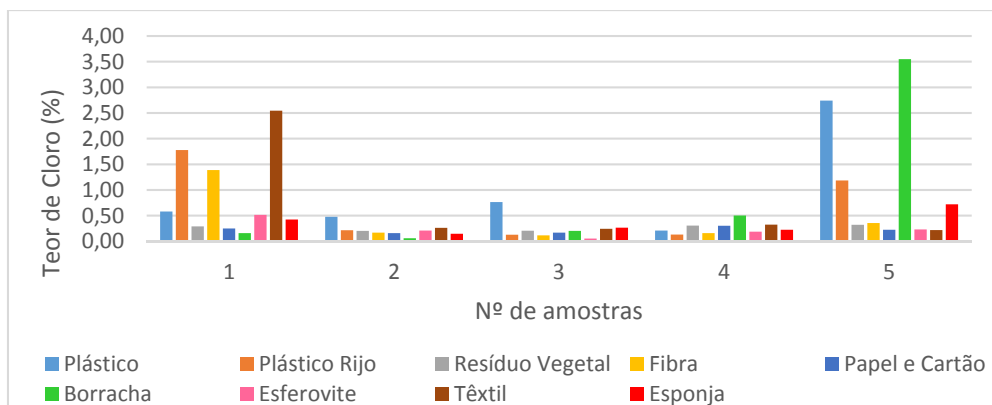
Atendendo a que a especificação da AVE está definida para o CDR na sua globalidade, avaliaram-se os desvios dos valores dos parâmetros de qualidade das frações constituintes do CDR com base nessa especificação. Pela observação da Figura 5.99 constata-se que o teor de humidade varia de 0,5 a 15,1%, encontrando-se dentro dos valores da especificação da AVE. O teor de cinzas, visível na Figura 5.100, está compreendido entre 1,2 e 46,6%, encontrando-se apenas os resultados da amostra 2 de acordo com a especificação da AVE, onde a fibra da amostra 1 e a borracha das amostras 3, 4 e 5 foram os constituintes que registaram valores muito superiores ao permitido por essa especificação. O resultado da Figura 5.101 mostra que apenas a fibra e o têxtil da amostra 1, bem como o plástico e a borracha da amostra 5 não estão contidos nas especificações da AVE do teor de cloro, em função do seu rácio com o PCI t.q. de 0,056. Quanto ao PCI t.q. da Figura 5.102, infere-se que o resíduo vegetal e o papel/cartão foram os constituintes que não obedeceram à especificação da AVE, por apresentarem valores inferiores a 19 MJ/kg. Contudo, o PCI da grande maioria das frações está de acordo com os estudos feitos por Dong *et al* [59].



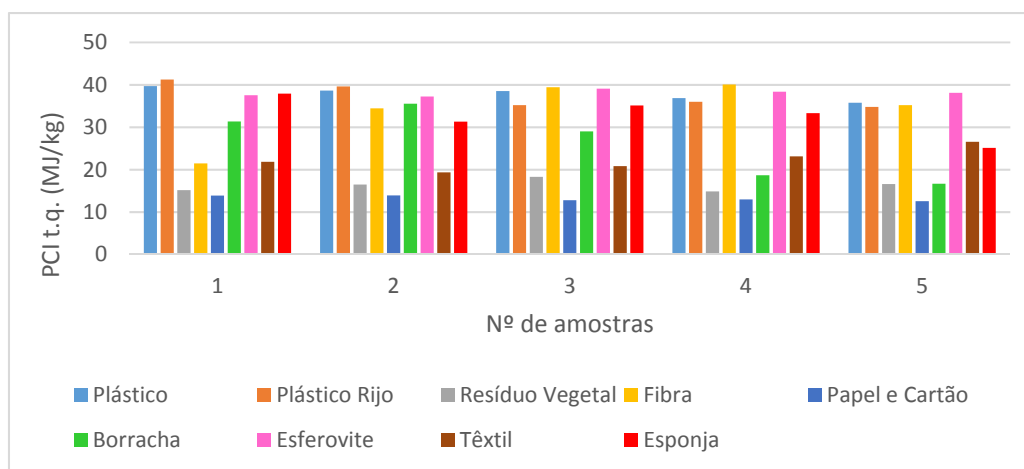
**Figura 5.99** - Teor de Humidade dos constituintes das diferentes amostras.



**Figura 5.100** - Teor de cinzas dos constituintes das diferentes amostras.



**Figura 5.101 -** Teor de cloro dos constituintes das diferentes amostras.



**Figura 5.102 -** PCI t.q. dos constituintes das diferentes amostras.

Sintetizando, é possível constatar que, num número tão reduzido de amostras, foi nítida uma disparidade de valores em todos os parâmetros (teor de humidade, cinzas, cloro e PCI t.q.), entre os diferentes constituintes numa só amostra. Verificou-se também, em alguns casos, uma discrepância de valores dos parâmetros, no mesmo constituinte, de amostra para amostra, devido à heterogeneidade dos materiais componentes desse constituinte. Isto comprova o facto de o valor do  $R^2$  das regressões efetuadas anteriormente não conseguir atingir valores mais elevados. A Tabela 5.9 sintetiza os valores médios de cada um dos parâmetros para os diferentes constituintes.

**Tabela 5.9 -** Valores médios de cada parâmetro para os diferentes constituintes do CDR.

Parâmetros de qualidade	Frações constituintes do CDR								
	Plástico	Plástico rijo	Resíduo vegetal	Fibra	Papel e cartão	Borracha	Esferovite	Têxtil	Esponja
Humidade (%)	2,51	1,68	12,39	2,37	10,21	0,94	1,84	6,42	3,92
Cinzas (%)	6,01	4,67	2,53	14,21	13,44	28,17	2,12	10,17	5,02
Cloro (%)	0,95	0,69	0,26	0,44	0,22	0,89	0,24	0,72	0,36
PCI t.q. (MJ/kg)	37,88	37,35	16,26	34,1	13,21	26,24	38,06	22,33	32,55



## 6. Conclusões

Perante os resultados apresentados e analisados no capítulo anterior, pode concluir-se o seguinte:

### 6.1. Análise estatística do CDR

No que concerne ao estudo estatístico à base de dados dos cinco produtores, destaca-se:

- O aumento do teor de humidade favorece a diminuição do PCI t.q., enquanto que a diminuição do teor de cinzas favorece o aumento do PCI b.s. Esta mesma conclusão foi apresentada nos estudos realizados em 2013, pelos autores G. Bouabid *et al.*
- Da análise gráfica da relação entre as variáveis, verificou-se que o teor de cloro é uma variável não correlacionável com as restantes.
- A correlação que apresenta os valores mais elevados de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é o PCI t.q., em função do teor de humidade.
- No quadro resumo encontram-se as relações das diferentes variáveis para cada um dos produtores.

**Tabela 6.1** – Relações entre as diferentes variáveis para cada um dos produtores

Regressões		
PCI t.q. = -0,36 Humidade + 26,02	( $R^2=0,55$ )	Produtor A
Cinzas = -0,89 PCI b.s. + 38,01	( $R^2=0,49$ )	
PCI t.q. = -0,27 Humidade + 22,32	( $R^2=0,58$ )	Produtor B
Cinzas = -1,09 PCI b.s. + 42,21	( $R^2=0,15$ )	
PCI t.q. = -0,28 Humidade + 24,36	( $R^2=0,38$ )	Produtor C
Cinzas = -0,69 PCI b.s. + 29,35	( $R^2=0,26$ )	
PCI t.q. = -0,24 Humidade + 21,64	( $R^2=0,44$ )	Produtor D
Cinzas = -0,43 PCI b.s. + 23,11	( $R^2=0,077$ )	
PCI t.q. = -0,30 Humidade + 23,71	( $R^2=0,49$ )	Produtor E
Cinzas = -0,78 PCI b.s. + 34,673	( $R^2=0,21$ )	

Nestas regressões não houve distinção entre os diferentes tipos de amostragem (pilha e caminhão), uma vez que os dados fornecidos não contemplaram essa distinção. Numa apreciação pessoal, penso que os valores dos coeficientes de determinação poderiam ter melhorado se essa seleção fosse contemplada.

- Para o produtor A foi efetuada uma regressão múltipla ao PCI t.q., por este ser o principal parâmetro de estudo do CDR, tendo-se constatado uma melhoria nos valores de  $R^2$ , apesar deste método não ser expedito. As regressões seguintes são as que apresentam os valores mais elevados do  $R^2$ .

**Tabela 6.2** – Regressões múltiplas com os valores mais elevados do  $R^2$

<b>Regressões Múltiplas</b>	<b>Coefficiente de Determinação (<math>R^2</math>)</b>
PCI t.q.= -0,37 Humidade -0,47 Cinzas + 33,64	0,80
PCI t.q. = -0,35 Humidade – 0,46 Cinzas + 1,45 Cloro + 31,88	0,82

## 6.2. Validação das correlações obtidas

A qualidade do ajuste do teor de cinzas é fraca, uma vez que este é indiretamente estimado a partir do teor de humidade e, consequentemente os valores estimados afastam-se dos observados, o que dificulta a previsão deste parâmetro em futuros ensaios.

Atendendo a que o PCI é uma das características mais importantes na avaliação da qualidade do CDR e que os valores do PCI t.q. estimados são muito próximos dos observados, pode-se concluir que a regressão linear PCI t.q.~ Teor de humidade permitiu obter bons ajustes e baixos erros, conseguindo-se atingir o objetivo principal desta dissertação.

## 6.3. Tentativas de melhoria das correlações

Este estudo incidu apenas no produtor A atendendo à sua localização e demonstrou que o tempo de permanência do CDR na estufa pode ser reduzido de 6 para 2 horas evidenciando-se, na grande maioria das amostras, valores idênticos do teor de humidade ao fim de 2 e de 6 horas.

Quanto à implementação de uma nova variável como a densidade, esta não revelou ser um parâmetro significativo nas regressões com o PCI e, como tal, não influenciou a equação da reta e não melhorou o valor do  $R^2$ . Ainda que a seleção do CDR tenha sido feita de diferentes partes do saco que continha a amostra inicial, o material não foi triturado, uma vez que se pretendia ter um método expedito. Isto poderá ter contribuído para uma fraca representatividade da amostra, o que se pode ter refletido na não contribuição deste parâmetro na regressão final.

A regressão obtida na amostragem da pilha com um coeficiente de determinação de 65% representa-se pela equação:

$$PCI\ t.q. = 1,6172\ Humidade\ 0,5\ hora - 1,7754\ Humidade\ 1\ hora + 27,9778$$

E a regressão obtida na amostragem do camião com um coeficiente de determinação de 97% representa-se pela equação:

$$PCI\ t.q. = 1,1073\ Humidade\ 1\ hora + 7,4865\ Humidade\ 2\ horas \\ - 8,3519\ Humidade\ 6\ horas + 23,6877$$

Para que o coeficiente de determinação desta última regressão se aproxime mais da realidade seria aconselhável dar continuidade a este estudo.

#### **6.4. Contribuição dos constituintes das amostras de CDR nos diferentes parâmetros**

Os resultados experimentais corroboram a dificuldade em atingir um elevado coeficiente de determinação no CDR, devido à desigualdade de valores de um parâmetro no estudo de um mesmo constituinte, nas diferentes amostras. Esta problemática é ainda acentuada numa só amostra, pois os materiais que entram na composição de um constituinte dessa amostra são muito variáveis, como é o caso do têxtil da amostra 1, onde foram visíveis tecidos de algodão, linho e lã.

#### **6.5. Limitações**

A principal restrição incidiu na não existência de uma equação teórica capaz de relacionar o PCI, de forma expedita, com qualquer/quaisquer variável(is) em estudo. Acrescida a esta lacuna existe uma grande dificuldade em determinar 3 variáveis a partir de 1 só. A regressão linear

simples foi a solução mais exequível a este problema, apesar de conduzir a valores com alguma dispersão.

A qualidade do ajuste do  $R^2$  da análise estatística pode ser influenciada por eventuais erros de amostragem, como o não rearranjo da pilha, impossibilitando a recolha de CDR de todas as suas partes, fazendo com que a amostra não seja tão representativa.

No estudo da tentativa de melhoria da correlação, o número de amostras recolhidas no camião revelou-se insuficiente para garantir uma precisão considerada como aceitável, sendo 30 o número mínimo de amostras estatisticamente recomendável.

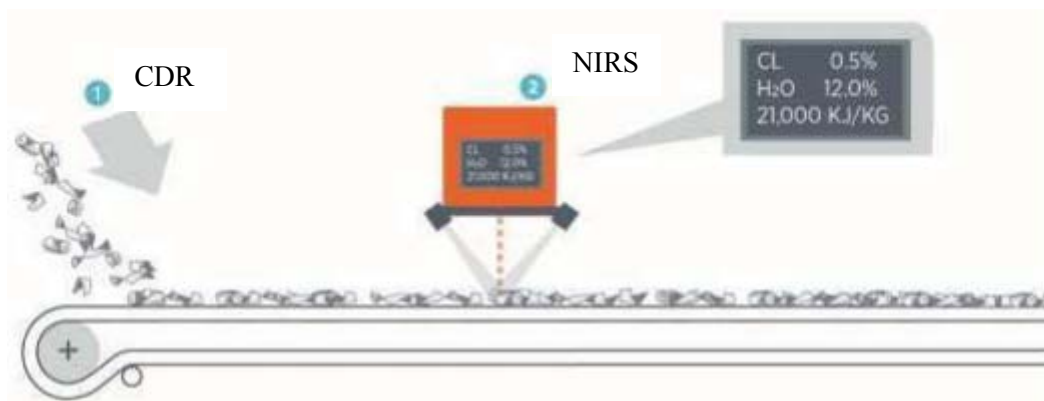
Foi necessário conciliar a utilização de todos os equipamentos do laboratório, de maneira a não prejudicar os ensaios da AVE. Como tal, nem sempre o número de ensaios realizados nesta dissertação foi o desejável, apesar de toda a cooperação por parte do laboratório da AVE.



## 7. Sugestões

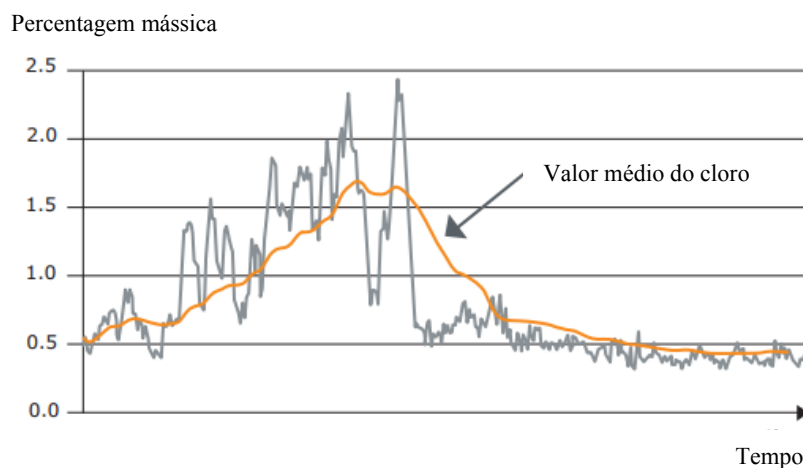
No contexto subsequente da presente dissertação de mestrado, seria relevante dar continuidade ao trabalho efetuado, de maneira a aumentar o conhecimento nesta área. Para tal enunciam-se algumas sugestões:

- **NIRS** (*Near Infrared Spectroscopy* – espectroscopia de infravermelho próximo)



Implementar na linha de produção dos produtores tecnologia ótica que permita determinar as propriedades do CDR em tempo real, tal como o equipamento NIRS de  $\lambda$ : 700-1400 nm. O CDR é transportado através de um tapete rolante e analisado através deste equipamento, que identifica a área de superfície e o tipo de material, a partir de espetros, por comparação com os espetros armazenados numa base de dados [60].

A base de dados contém informações de grupos de materiais característicos do CDR, tais como PE, têxteis, madeira, papel, entre outros; modelos de regressão para a determinação de massa e teor de humidade, e ainda o poder calorífico, o teor de cloro e o teor de cinzas, permitindo calcular, em tempo real, os parâmetros relevantes para o CDR [44]. Na Figura seguinte pode-se observar um exemplo da medição do teor de cloro a partir deste equipamento:



- Outra alternativa à detecção de cloro seria o uso do equipamento LIBS (*Laser induced breakdown spectroscopy* - espectroscopia de degradação induzida por laser), com  $\lambda$ : 800-2500 nm, a introduzir na linha de produção dos produtores [44];
- Estudo económico do custo/ benefício do equipamento NIRS para a melhoria da qualidade do CDR;
- Realização da análise estatística feita separadamente para diferentes amostragens da pilha e do camião, com o intuito de verificar se é possível otimizar os valores de  $R^2$ ;
- No sentido de melhorar a qualidade do CDR deviam ser introduzidos na linha de produção dos produtores secadores que potenciassem a redução do teor de humidade e aumento do PCI t.q. e crivos com malhas de reduzidas dimensões, de modo a remover os inertes do CDR.

## Bibliografia

- [1] Wbcsd, “The Cement Industry,” 2014. [Online]. Available: [http://www.wbcsdcement.org/pdf/Waste management solutions by the cement industry.pdf](http://www.wbcsdcement.org/pdf/Waste%20management%20solutions%20by%20the%20cement%20industry.pdf). [Accessed: 01-Mar-2017].
- [2] Votorantim cimentos, “A história do cimento,” 2016.
- [3] C. Abreu, “Gestão de Resíduos no Grupo SECIL,” 2011.
- [4] Secil, “Processo de fabrico do Cimento,” 2012. [Online]. Available: [http://www.secil.pt/default.asp?pag=proc\\_fabrico](http://www.secil.pt/default.asp?pag=proc_fabrico). [Accessed: 18-Feb-2017].
- [5] Documentação Interna Secil, “Programa de Formação Continuada - Qualidade,” 2008.
- [6] Secil Maceira, “Processo de fabrico de Cimento,” 2003. [Online]. Available: [http://www.secil.pt/pdf/Processo de Fabrico de Cimento.pdf](http://www.secil.pt/pdf/Processo%20de%20Fabrico%20de%20Cimento.pdf). [Accessed: 18-Feb-2017].
- [7] C. Moses, “World ’s largest Science , Technology & Medicine,” *Intech*, pp. 263–270, 15-Feb-2011.
- [8] K. Frauke, “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide,” pp. 193–196, 2013.
- [9] Cimpor, “Produção cimento,” 2017. [Online]. Available: [http://www.cimpor.pt/artigo.aspx?lang=pt&id\\_object=29&name=Producao--cimento](http://www.cimpor.pt/artigo.aspx?lang=pt&id_object=29&name=Producao--cimento). [Accessed: 26-Feb-2017].
- [10] B. Convention, “Technical guidelines on the environmentally sound co-processing of hazardous wastes in cement kilns,” 2011, pp. 9–11.
- [11] “Portaria Nº 209/2004 de 3 de Março,” *Portaria Nº 209/2004 de 3 de Março*, pp. 1–17, 2004.
- [12] Secil, “Co-incineração com segurança,” 2006.
- [13] Cembureau, “Coproprocessing cement industry using waste resource,” 2017. .
- [14] M. J. Brenhas, R. Machado, M. A. Dinis, and N. Barros, “Co-incineração em fornos de cimenteiras,” p. 90, 2009.
- [15] J. de A. Meystre, “Análise do coprocessamento de resíduo sólido urbano na indústria de cimento Portland no Brasil,” UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, 2016.
- [16] Confagri, “Co-Incineração,” 2017. [Online]. Available: <http://www.confagri.pt/Ambiente/AreasTematicas/Pages/ResCoIncineracao.aspx>. [Accessed: 27-Feb-2017].

- [17] “Incineração,” *Infopédia*. 2017.
- [18] R. Baidya, S. K. Ghosh, and U. V. Parlikar, “Co-processing of Industrial Waste in Cement Kiln - A Robust System for Material and Energy Recovery,” *Procedia Environ. Sci.*, vol. 31, pp. 309–317, 2016.
- [19] D. Lv, T. Zhu, R. Liu, Q. Lv, Y. Sun, H. Wang, Y. Liu, and F. Zhang, “Effects of co-processing sewage sludge in cement kiln on NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and PAHs emissions,” *Chemosphere*, vol. 159, pp. 595–601, Sep. 2016.
- [20] Martins Teresa, “Centro de Produção de Souselas, Declaração Ambiental,” 2012. [Online]. Available: [http://www.cimpor-portugal.pt/cache/binImagens/Declaracao\\_Ambiental\\_2012\\_-\\_CP\\_Souselas-1461.pdf](http://www.cimpor-portugal.pt/cache/binImagens/Declaracao_Ambiental_2012_-_CP_Souselas-1461.pdf). [Accessed: 04-Mar-2017].
- [21] AVE - Gestão Ambiental e Valorização Energética, “Valorização Energética,” 2015. [Online]. Available: <http://www.ave.pt/03coprocessamento/01valorizacao-energetica.php>. [Accessed: 10-Mar-2017].
- [22] G. G. and E. Brizio, “Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF.” p. vol. 28 75–85, 2008.
- [23] CEN/TS 15357, “Solid recovered fuels - Terminology, definitions and descriptions,” 2006, pp. 4–5.
- [24] Portal Português da Gestão de Resíduos, “Códigos LER,” 2017. [Online]. Available: <http://www.netresiduos.com/fluxosler.aspx?menuid=102>. [Accessed: 12-Mar-2017].
- [25] Secil Outão, “Descrição do Projecto,” 2013. [Online]. Available: [http://www.secil.pt/pdf/3\\_Descricao\\_projecto.pdf](http://www.secil.pt/pdf/3_Descricao_projecto.pdf). [Accessed: 26-Feb-2017].
- [26] C. W. and L. P. A. Hasanbeigi, H. Lu, *International Best Practices for Pre-Processing and Co-Processing Municipal Solid Waste and Sewage Sludge in the Cement Industry*. 2013.
- [27] Nasrullah Muhammad, Vainikka Pasi, Hannula Markku, and Karki Janne, “Mass, energy and material balances of SRF production process. Part 1: SRF produced from commercial and industrial waste,” *Waste Management*, Mar-2014.
- [28] European Commission – Directorate General Environment, “Refuse Derived Fuel, current practice and perspectives,” 2003, pp. 1–4.
- [29] Renascimento, “Combustível Derivado Resíduos - CDR,” 2017. [Online]. Available: <http://www.renascimento.pt/pt/?id=2231&mid=180>. [Accessed: 21-Mar-2017].
- [30] Araújo David, “Co-combustão de biomassa e carvão em leito fluidizado,” 2008.

- [31] Deans Innes, Dimas Ioannis, and Velis Costas, “Modelling of Solid Recovered Fuel (SRF) Properties Based on Material Composition – Chloride Quality,” 2016. [Online]. Available: [http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2016\\_wm/2016\\_WM\\_389-400\\_Velis.pdf](http://www.vivis.de/phocadownload/Download/2016_wm/2016_WM_389-400_Velis.pdf). [Accessed: 28-Apr-2017].
- [32] E. Joseph Duckett and D. C. David Weiss, “RDF AS A KILN FUEL.” [Online]. Available: <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/1980-National-Waste-Processing-Conference/1980-National-Waste-Processing-Conference-36.pdf>. [Accessed: 08-Mar-2017].
- [33] C. João, “Coprocessoamento de CDR no processo de produção de cimento,” 2014.
- [34] K. Silins, “A Review on Suspended Wood Dust Combustion. Efficiency and Fuel Quality,” 2012.
- [35] A. J. Sheng Changdong, “Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data,” 2004.
- [36] “The difference between LCV and HCV (or Lower and Higher Heating Value, or Net and Gross) is clearly understood by all energy engineers,” 2010. [Online]. Available: <http://www.claverton-energy.com/the-difference-between-lcv-and-hcv-or-lower-and-higher-heating-value-or-net-and-gross-is-clearly-understood-by-all-energy-engineers-there-is-no-right-or-wrong-definition.html>. [Accessed: 16-Jun-2017].
- [37] Extension, “What is the difference between the ‘higher heating value’; (HHV) and ‘lower heating value’; (LHV) of a biomass fuel, and why is the difference important?,” 2008. [Online]. Available: <http://articles.extension.org/pages/38753/what-is-the-difference-between-the-higher-heating-value-hhv-and-lower-heating-value-lhv-of-a-biomass>. [Accessed: 16-Jun-2017].
- [38] J. K. Eija Alakangas, Markus Hurskainen, Jaana Laatikainen-Luntama, “Properties of indigenous fuels in Finland,” pp. 22–23, 2016.
- [39] Z. Kelly, T. Kemal, and S. Stuart, “Correlation and Simple Linear Regression,” pp. 617–620, 2003.
- [40] B. Manuel, “Introdução à Estatística,” in *2ª Edição, McGrawHill*, Lisboa, 2007, pp. 36–39.
- [41] M. Naghettini, “Correlação e Regressão,” 2000. [Online]. Available: [http://www.cprm.gov.br/publique/media/cap9-correl\\_regres.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/cap9-correl_regres.pdf). [Accessed: 27-Apr-2017].
- [42] C. Morais, “Descrição, análise e interpretação de informação quantitativa.” [Online]. Available: <http://www.ipb.pt/~cmmm/discip/ConceitosEstatistica.pdf>. [Accessed: 22-May-2017].
- [43] L. Zvirtes, “Ferramentas da Qualidade,” *Univ. do Estado St. Catarina*, pp. 2–17.

- [44] C. Vrancken, P. J. Longhurst, and S. T. Wagland, "Critical review of real-time methods for solid waste characterisation: Informing material recovery and fuel production," *Waste Manag.*, vol. 61, pp. 40–57, Mar. 2017.
- [45] "Conhecendo o Boxplot." [Online]. Available: [http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/16496/conheceboxplot\\_const.html](http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/16496/conheceboxplot_const.html). [Accessed: 14-Aug-2017].
- [46] J. Gomes, "SPSS e R como Ferramentas no Ensino de Estatística no 12º Ano de Escolaridade em Timor-Leste," Universidade do Porto, 2016.
- [47] M. de Souza Lauretto, B. Bergamaschi, P. Apostila curso, B. L. D A Ferreira, M. D. Oliveira, A. M. O Sant, and anna Apostila, "Estatística descritiva básica: Medidas de dispersão ACH2021 – Tratamento e Análise de Dados e Informações," p. 9.
- [48] DEBRA DALGLEISH, "Create a Simple Boxplot in Excel - Contextures Blog," 2013. [Online]. Available: <http://blog.contextures.com/archives/2013/06/11/create-a-simple-box-plot-in-excel/>. [Accessed: 14-Aug-2017].
- [49] D. Ayhan, "Combustion characteristics of different biomass fuels," *Science Direct*, 2003.
- [50] W. J.-Y. Zhao Lei, Giannis Apostolos, Lam Wan-Yee, "Characterization of Singapore RDF resources and analysis of their heating value," 2016.
- [51] K. D. Symeonidis Avraam, Kissas Konstantinos, "Effect of organic matter and moisture on the calorific value of solid wastes: An update of the Tanner diagram," 2013.
- [52] M. A. G. Bouabid, D. Nahya, "Determination of heating value of industrial waste for the formulation of alternative fuels," pp. 1–3, 2013.
- [53] D. Garcés, E. Díaz, H. Sastre, S. Ordóñez, and J. M. González-LaFuente, "Evaluation of the potential of different high calorific waste fractions for the preparation of solid recovered fuels," *Waste Manag.*, vol. 47, no. Pt B, pp. 164–173, Jan. 2016.
- [54] CEN/TS 15400, "Solid Recovered Fuels - Determination of calorific value," 2011, p. 48.
- [55] "Significance Test for Linear Regression." [Online]. Available: <http://www.r-tutor.com/elementary-statistics/simple-linear-regression/significance-test-linear-regression>. [Accessed: 21-Jun-2017].
- [56] Deo Shantanu, "How to interpret F Statistic in Regression Models," 2016. [Online]. Available: <http://analyticspro.org/2016/03/15/r-tutorial-how-to-interpret-f-statistic-in-regression-models/>. [Accessed: 22-Jun-2017].
- [57] J. G. R. Z. L. Pereira, *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [58] Sebenta Engenharia Civil - Universidade Algarve, "Regressão linear múltipla," p. 23, 2008.

- [59] T. T. T. Dong and B.-K. Lee, "Analysis of potential RDF resources from solid waste and their energy values in the largest industrial city of Korea," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 5, p. 1729, May 2009.
- [60] S. Mbt, P. Krämer, and S. Flamme, "Real-time Analysis of SRF using Sensor Technology  
Real-time Analysis of Solid Recovered Fuels using Sensor Technology."





# Anexos

## A – Análise elementar, cloro, cinzas e humidade de estudo do Diego Garcés *et al.*

**Tabela A. 1** - Análise elementar, cloro, cinzas e humidade dos resíduos em Novembro 2013 (N13) e Abril 2014 (A14) (%massa em base seca).

Waste	Fraction		C	N	H	O	Cl	S	Ash cont	Moisture <sup>a</sup>
ELV	Fine	N13	8.30 ± 12	0.32 ± 67	1.07 ± 7.6	19.1 ± 4.5	0.1 ± 24	0.72 ± 16	70.5 ± 1.2	3.76 ± 4.6
		A14	78.2 ± 5.3	0.45 ± 34	10.7 ± 1.3	4.14 ± 5.5	0.07 ± 21	0.51 ± 11	6.04 ± 8.9	0.38 ± 13
	Plastics	N13	76.5 ± 1.5	0.10 ± 34	13.6 ± 3.6	8.79 ± 7.4	0.06 ± 23	0.03 ± 15	1.00 ± 21	9.00 ± 12
		A14	52.8 ± 3.1	3.92 ± 55	7.15 ± 3.5	8.95 ± 6.1	0.23 ± 12	0.44 ± 12	26.8 ± 4.5	2.54 ± 8.9
	Foams	N13	58.3 ± 2.1	6.93 ± 15	7.56 ± 7.6	15.6 ± 11	0.73 ± 36	0.62 ± 9.4	11.0 ± 13	3.30 ± 42
		A14	54.6 ± 4.3	2.36 ± 43	4.13 ± 8.6	2.39 ± 3.3	2.65 ± 11	0.41 ± 9.4	36.1 ± 7	2.55 ± 17
ELV global	Textile	N13	58.7 ± 3.1	1.11 ± 25	4.77 ± 8.2	23.8 ± 8.4	0.09 ± 21	0.56 ± 39	11.0 ± 15	2.70 ± 32
		A14	68.59	1.49	8.67	4.67	0.63	0.48	16.10	1.23
	Aver. Val.	N13	71.00	0.70	11.01	13.01	0.10	0.20	4.08	7.09
		A14	72.2 ± 6.1	0.21 ± 45	8.67 ± 9.6	12.6 ± 5.8	0.08 ± 18	0.28 ± 14	6.07 ± 8.6	5.33 ± 9.5
	Packaging	N13	80.0 ± 2.1	0.13 ± 31	14.3 ± 5.7	4.04 ± 8.9	12.0 ± 12	0.52 ± 14	1.00 ± 19	0.30 ± 12
		A14	72.1 ± 6.2	1.18 ± 31	10.8 ± 7.9	8.6 ± 7.4	0.12 ± 32	0.84 ± 11	6.53 ± 7.6	1.40 ± 12
Packaging	Soft plastics	N13	78.7 ± 1.4	0.53 ± 22	13.2 ± 5.8	4.91 ± 10	0.28 ± 12	0.68 ± 9.3	2.00 ± 11	1.40 ± 21
		A14	37.4 ± 5.2	0.59 ± 18	5.14 ± 9.6	30.3 ± 4.3	0.14 ± 12	0.96 ± 9.8	25.7 ± 7.1	9.21 ± 18
	Cellulosic	N13	31.3 ± 2.3	1.12 ± 21	0.33 ± 7.2	54.0 ± 5.2	0.08 ± 36	0.31 ± 18	13.0 ± 6.5	9.80 ± 9.5
		A14	56.8 ± 7.7	0.73 ± 12	4.03 ± 9.7	32.5 ± 5.3	0.08 ± 22	0.51 ± 9.9	5.5 ± 11	1.95 ± 23
	Textile	N13	55.3 ± 0.4	3.21 ± 28	6.78 ± 5.2	22.1 ± 3.4	6.84 ± 16	1.61 ± 14	11.0 ± 9.1	4.10 ± 2.3
		A14	65.00	0.49	8.03	16.62	0.10	0.51	9.35	4.98
Packaging global	Aver. Val.	N13	61.70	1.55	8.79	19.89	6.28	0.94	7.13	3.59
		A14	58.1 ± 4.3	5.9 ± 23	8.55 ± 10	24.8 ± 4.2	0.05 ± 19	0.43 ± 23	2.21 ± 9.6	1.72 ± 12
	Bulky	N13	59.9 ± 2.5	5.04 ± 21	8.67 ± 9.2	23.8 ± 4.5	0.09 ± 22	0.57 ± 13	2.00 ± 15	2.80 ± 12
		A14	47.9 ± 5.1	0.86 ± 17	6.52 ± 6.3	43.6 ± 5.1	0.12 ± 22	0.40 ± 31	0.78 ± 11	8.31 ± 8.5
	Cellulosic	N13	44.5 ± 3.1	1.70 ± 15	6.33 ± 5.9	46.4 ± 3.8	0.32 ± 46	0.07 ± 27	1.00 ± 20	9.00 ± 9.4
		A14	53.2 ± 2.1	2.41 ± 11	4.52 ± 8.6	33.7 ± 3.0	0.06 ± 24	0.36 ± 29	5.79 ± 7.8	2.07 ± 5.5
Bulky	Textile	N13	58.7 ± 2.9	1.11 ± 19	4.77 ± 7.3	30.8 ± 6.2	0.24 ± 32	0.56 ± 16	4.00 ± 27	3.30 ± 17
		A14	71.3 ± 1.4	0.23 ± 13	10.7 ± 4.5	3.09 ± 7.8	0.06 ± 21	0.62 ± 9.2	14.0 ± 16	0.20 ± 47
	Plastics	N13	51.11	2.15	6.32	37.93	0.09	0.40	2.09	5.46
		A14	52.86	2.01	6.67	35.20	0.24	0.33	2.93	5.79
	Bulky global	N13								
		A14								

Average ± relative standard deviations (%) based on  $n = 2$  during elemental analysis, moisture and ash determination and  $n = 3$  during chlorine determination.

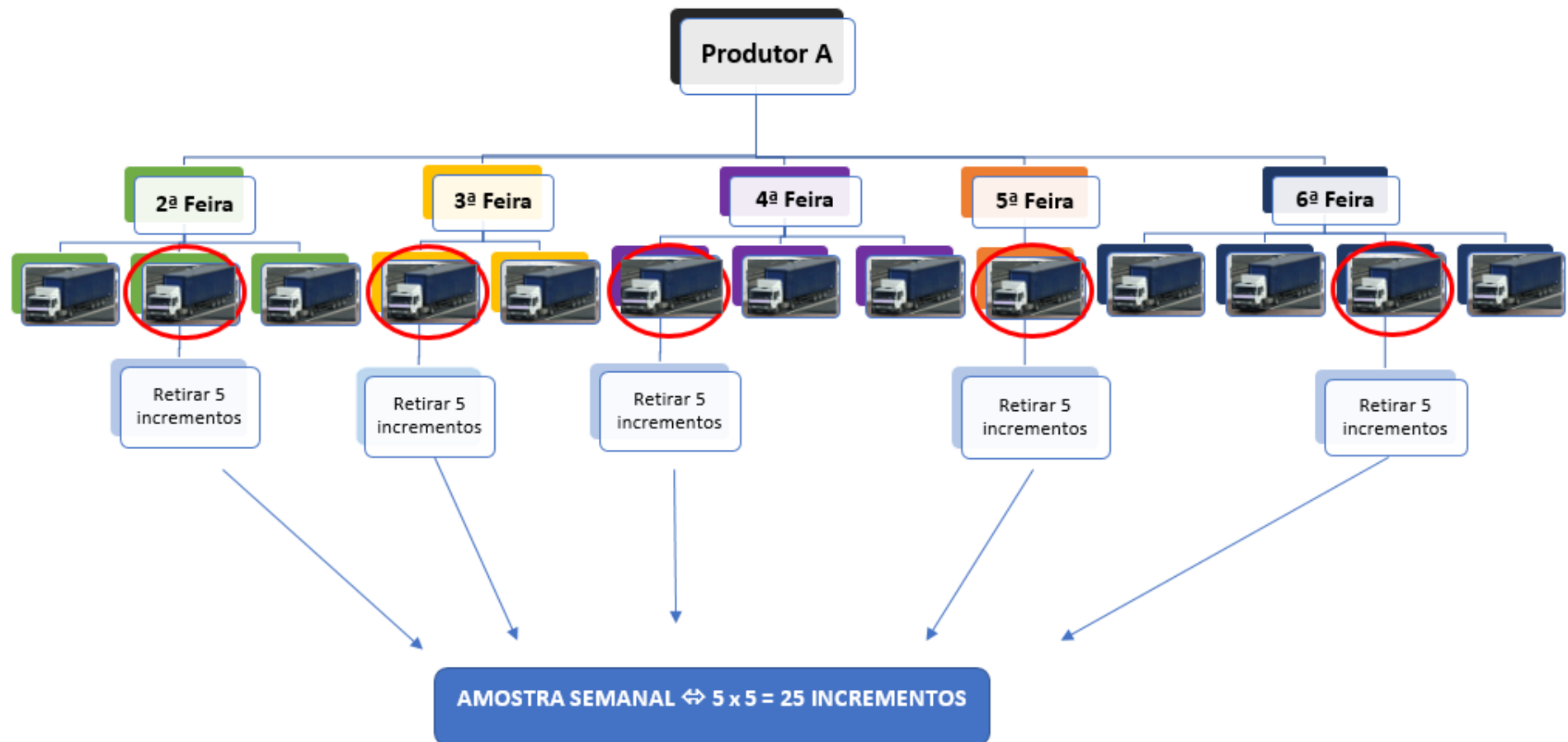
<sup>a</sup> Wet basis of material.

**Tabela A. 2** - Valores médios de PCS e PCI para cada fração dos resíduos.

Waste	Fraction	HHV Nov'13 LHV Nov'13		HHV April'14 LHV April'14	
		(MJ dry kg <sup>-1</sup> )	(MJ wet kg <sup>-1</sup> )	(MJ dry kg <sup>-1</sup> )	(MJ wet kg <sup>-1</sup> )
ELV	Fine	10.22 ± 0.01	9.60	n.a	n.a
	Plastics	35.44 ± 1.29	33.05	46.79 ± 0.48	39.95
	Foams	26.79 ± 0.73	24.62	28.74 ± 1.21	26.22
	Textile	18.14 ± 2.38	16.82	28.67 ± 0.23	26.89
Packaging	Packaging	29.80 ± 0.69	26.46	23.67 ± 0.25	21.19
	Soft plastics	40.32 ± 9.54	37.50	45.17 ± 3.71	41.78
	Cellulosic (paper)	16.57 ± 1.29	14.03	18.41 ± 1.99	16.50
	Textile	22.09 ± 0.74	20.80	28.03 ± 0.31	25.48
Bulky	Foams	26.95 ± 2.24	24.68	28.53 ± 0.80	25.92
	Cellulosic (wood)	18.62 ± 2.15	15.78	20.15 ± 0.68	17.08
	Textile	24.38 ± 9.08	22.91	20.75 ± 0.88	19.06
	Plastics	n.a	n.a	42.35 ± 0.54	39.99

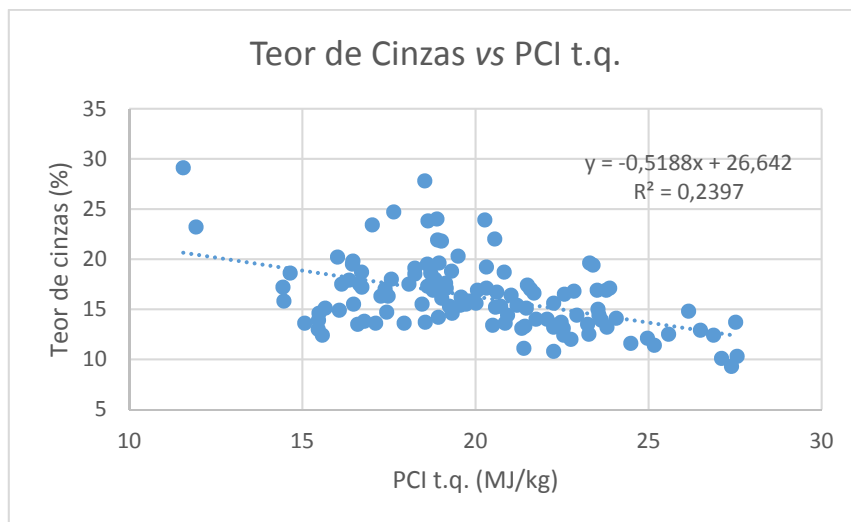
Average ± relative standard deviations (%) based on  $n = 2$  during HHV determination.

**B- Amostragem de CDR em Camiões.**

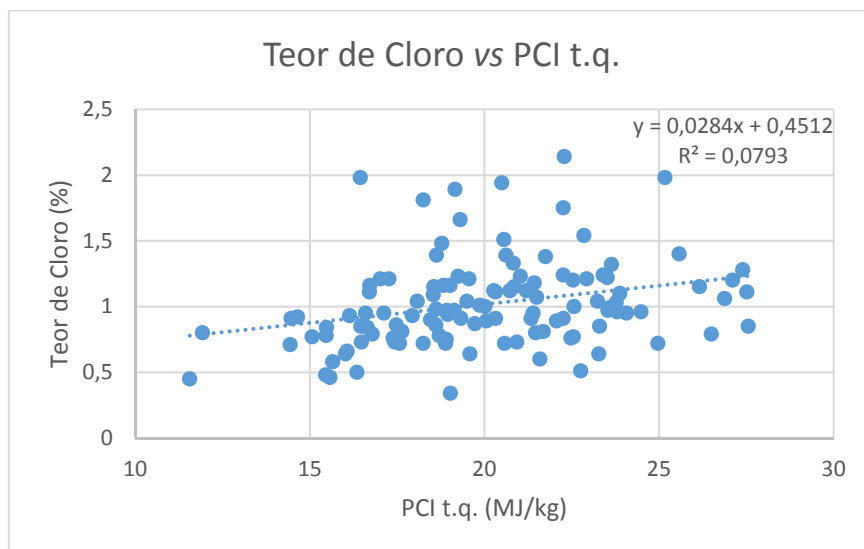


### C - Correlações entre PCI t.q. e teor de Cinzas e PCI t.q. e teor de Cloro (Produtor A)

Nas figuras seguintes estão representadas as relações entre o PCI t.q. e o teor de Cinzas bem como o PCI t.q. e o teor de Cloro.

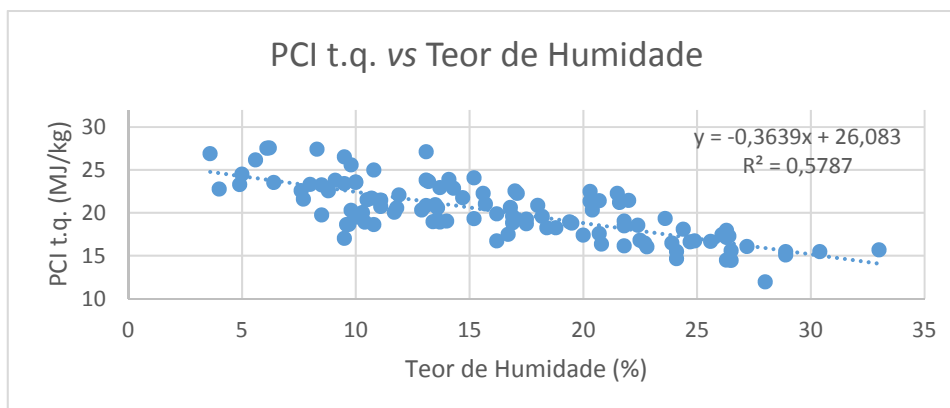


**Figura C. 1** - Relação entre o teor de Cinzas vs PCI t.q. do CDR.

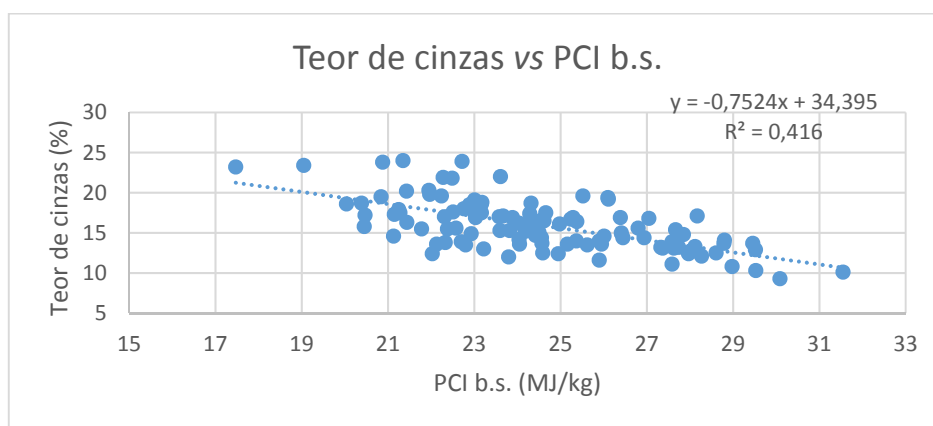


**Figura C. 2** - Relação entre o teor de Cloro vs PCI t.q. do CDR.

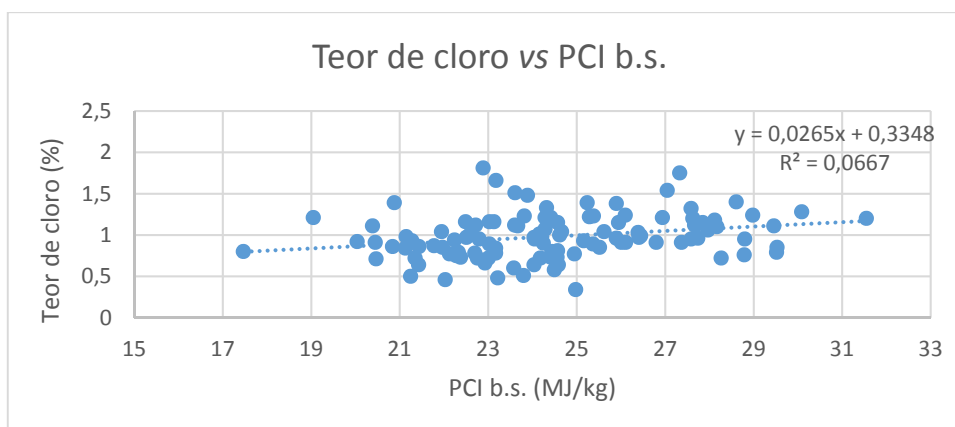
#### D - Exclusão dos *outliers* do Produtor A.



**Figura D. 1** - Regressão linear do PCI t.q. vs teor de humidade sem *outliers* - Produtor A.

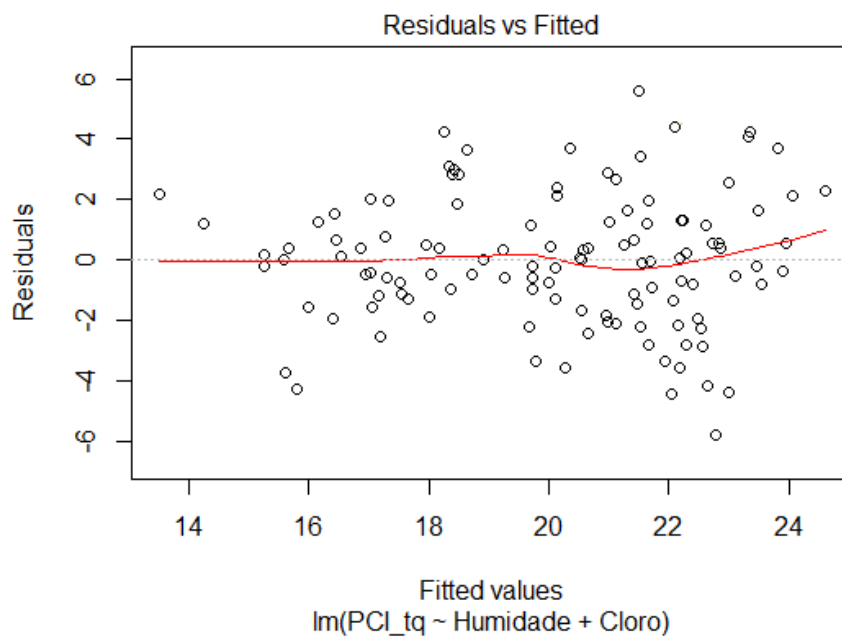


**Figura D. 2** - Regressão linear do Teor de cinzas vs PCI b.s. sem *outliers* - Produtor A.

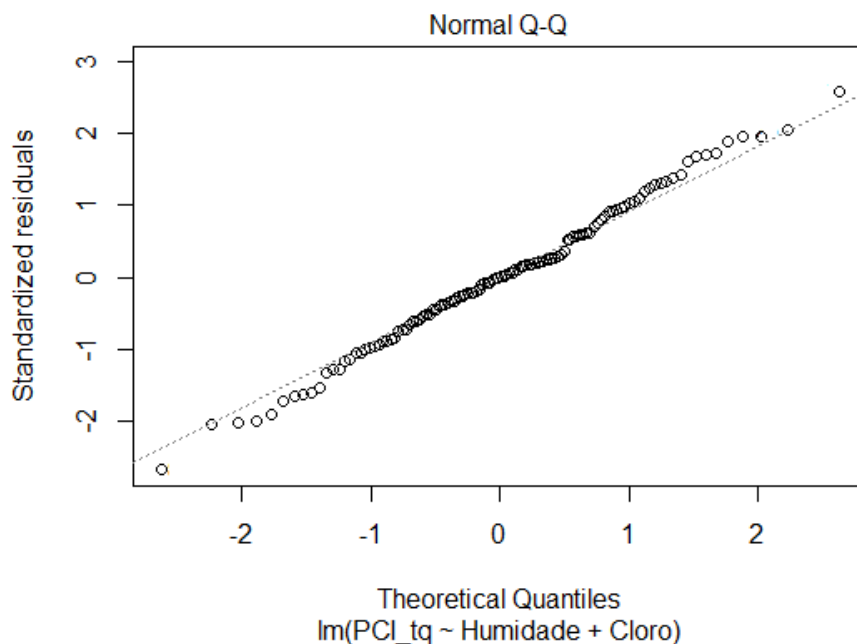


**Figura D. 3** - Regressão linear do Teor de cloro vs PCI b.s. sem *outliers* - Produtor A.

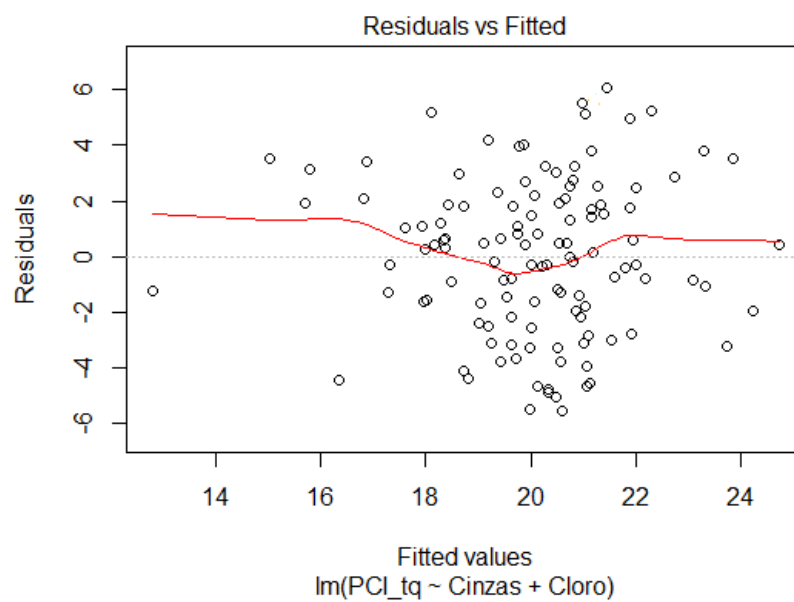
### E - Análise dos resíduos do Produtor A.



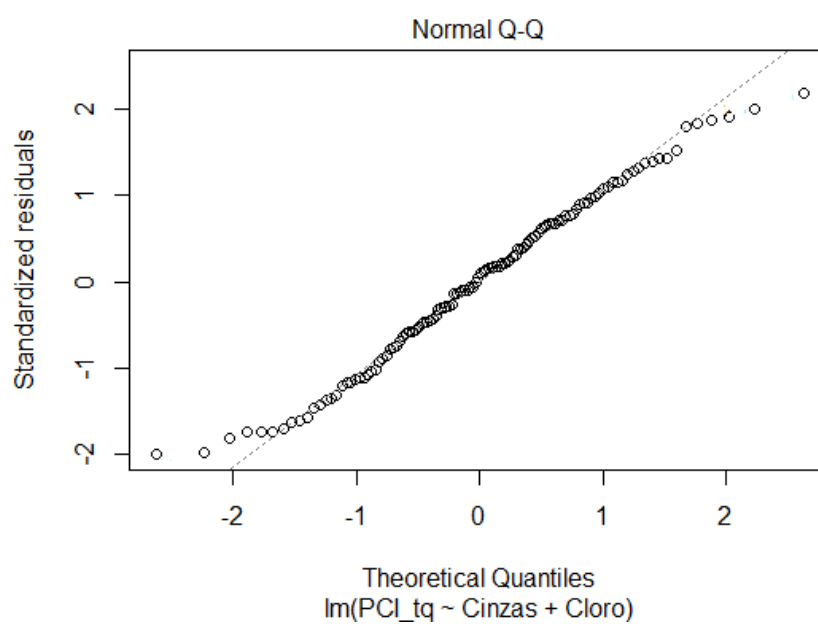
**Figura E. 1** - Representação dos resíduos vs os valores estimados do PCI t.q. através dos teores de humidade e cloro - Produtor A.



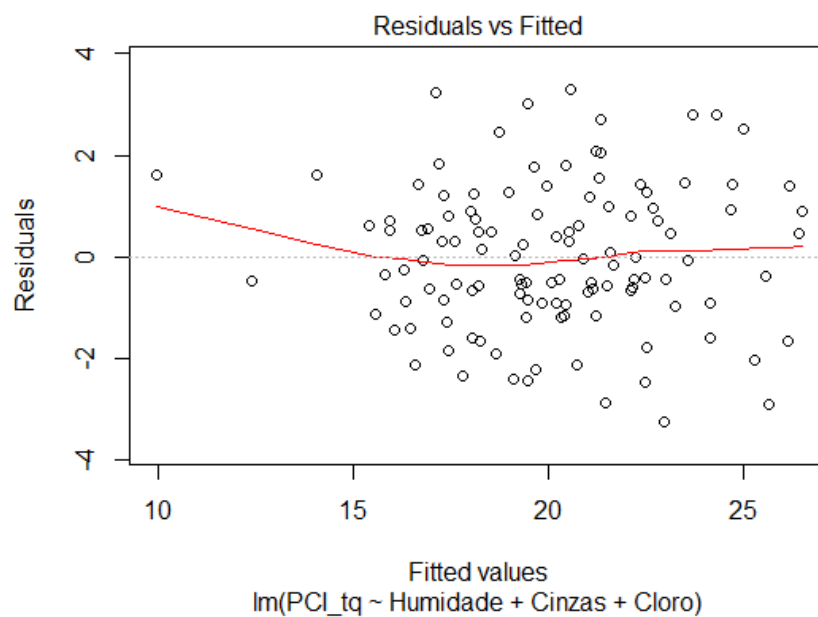
**Figura E. 2** - Representação da distribuição normal do PCI t.q. com os teores de humidade e cloro - Produtor A.



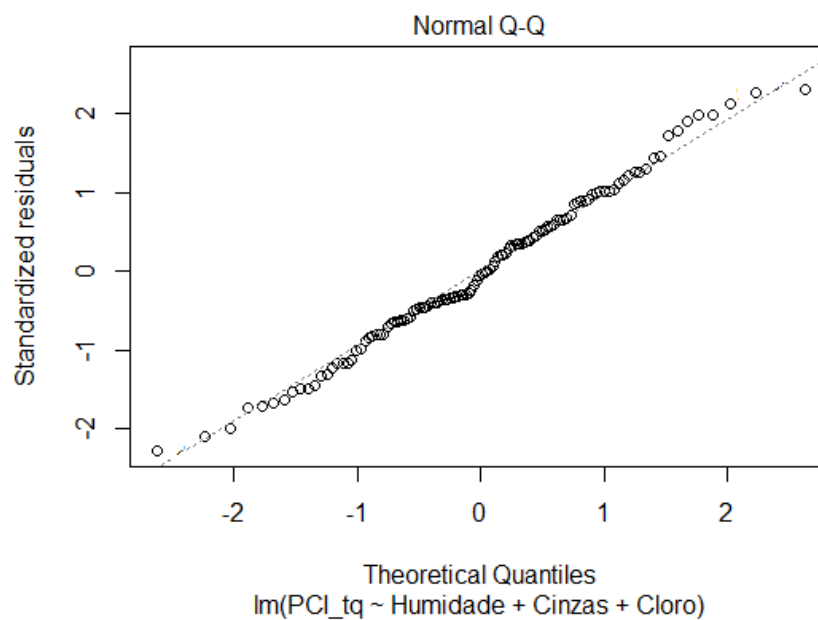
**Figura E. 3** - Representação dos resíduos vs os valores estimados do PCI t.q. através dos teores de cinzas e cloro – Produtor A.



**Figura E. 4** - Representação da distribuição normal do PCI t.q. com os teores de cinzas e cloro – Produtor A.



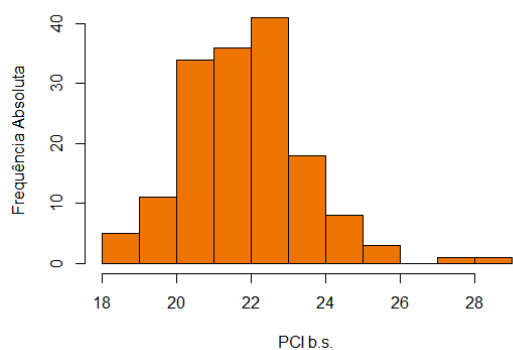
**Figura E. 5** - Representação dos resíduos vs valores estimados do PCI t.q. através dos teores de humidade, cinzas e cloro – Produtor A.



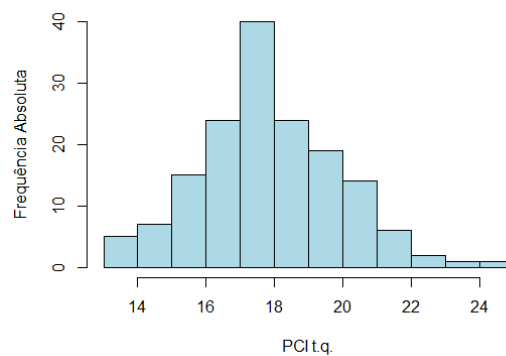
**Figura E. 6** - Representação da distribuição normal do PCI t.q. com os teores de humidade, cinzas e cloro – Produtor A.

## F – Histogramas.

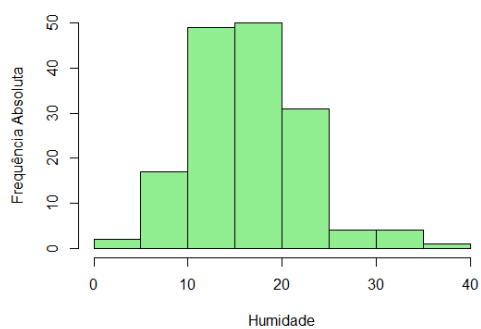
### ➤ Produtor B (P. B.)



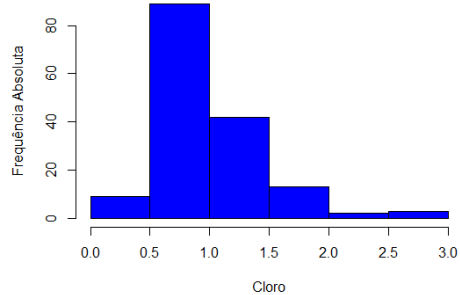
**Figura F. 1 - Histograma do PCI b.s. P.B.**



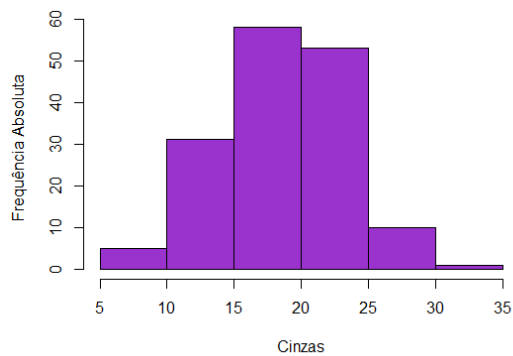
**Figura F. 2 - Histograma do PCI t.q. P.B.**



**Figura F. 3 - Histograma da Humidade P.B.**



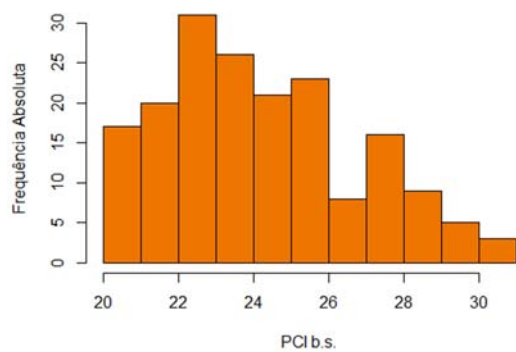
**Figura F. 4 - Histograma do Cloro P.B.**



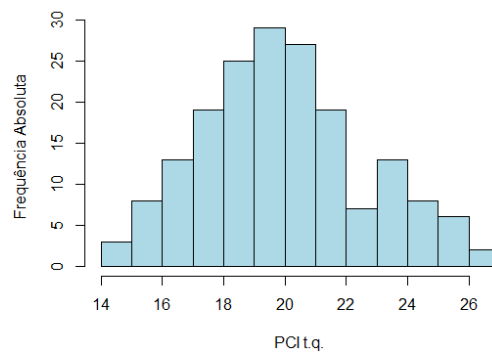
**Figura F. 5 - Histograma das Cinzas P.B.**



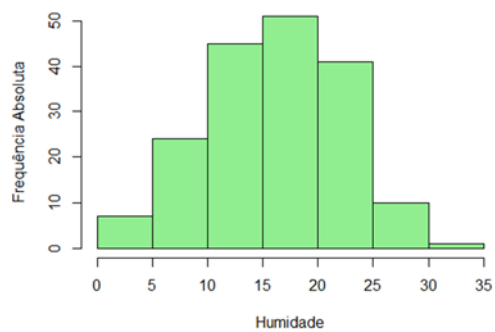
➤ Produtor C (P. C.)



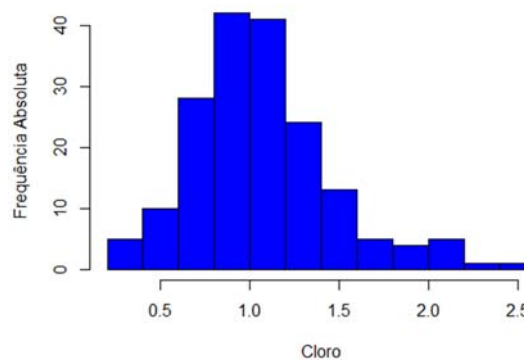
**Figura F. 6** - Histograma do PCI b.s. P.C.



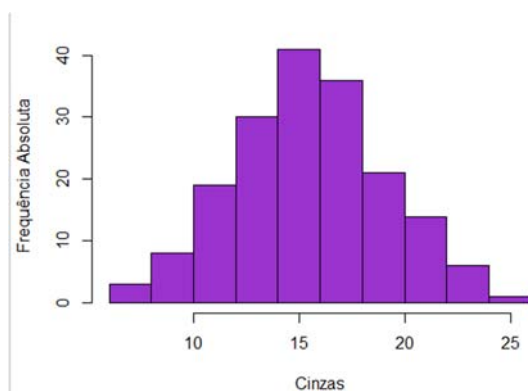
**Figura F. 7** - Histograma do PCI t.q. P.C.



**Figura F. 8** - Histograma da Humidade P.C.

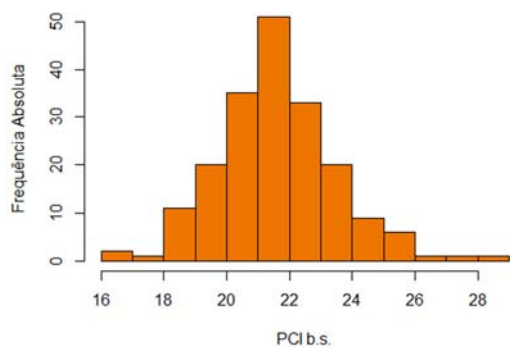


**Figura F. 9** - Histograma do Cloro P.C.

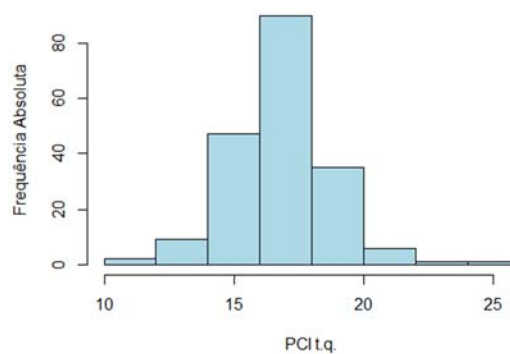


**Figura F. 10** - Histograma das Cinzas P.C.

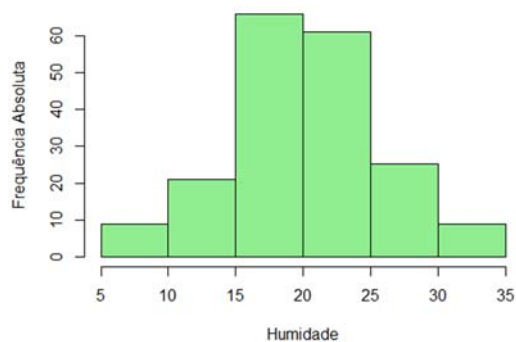
➤ Produtor D (P. D.)



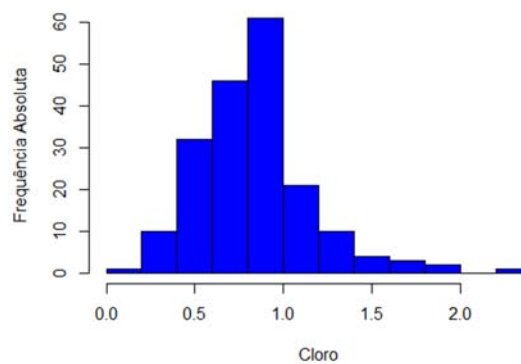
**Figura F. 11** - Histograma do PCI b.s. P.D.



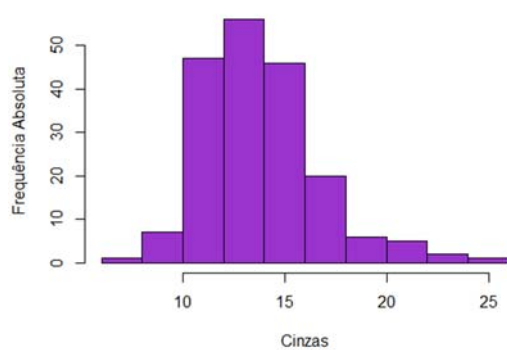
**Figura F. 12** - Histograma do PCI t.q. P.D.



**Figura F. 13** - Histograma da Humidade P.D.

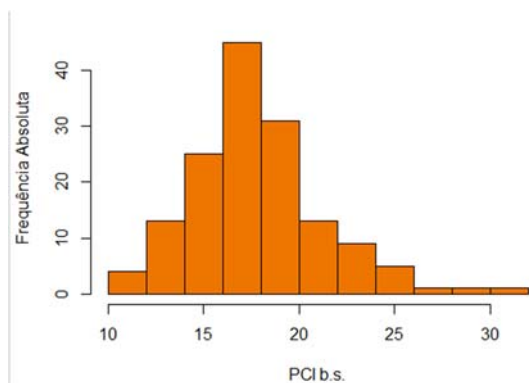


**Figura F. 14** - Histograma do Cloro P.D.

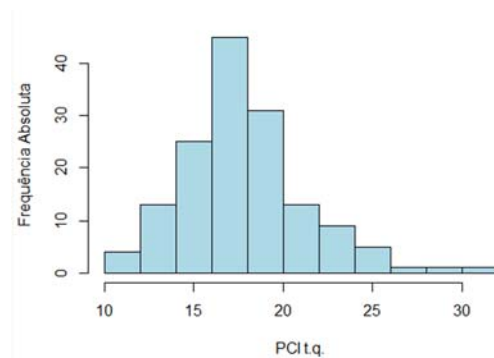


**Figura F. 15** - Histograma das Cinzas P.D.

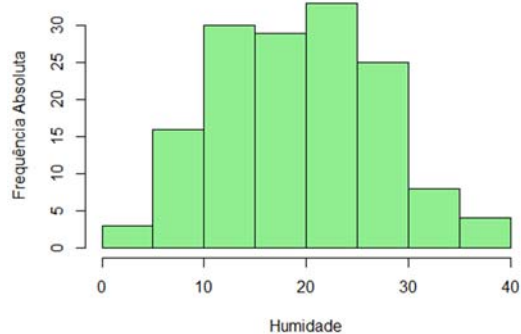
➤ Produtor E (P. E.)



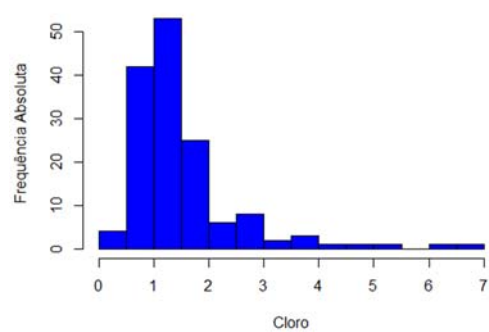
**Figura F. 16** - Histograma do PCI b.s. P.E.



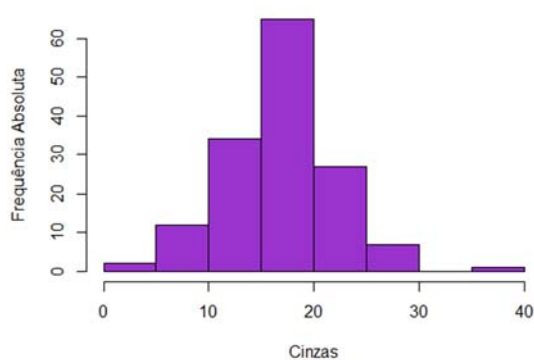
**Figura F. 17** - Histograma do PCI t.q. P.E.



**Figura F. 18** - Histograma da Humidade P.E.



**Figura F. 19** - Histograma do Cloro P.E.

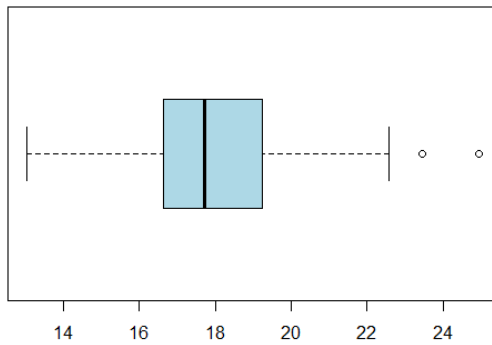


**Figura F. 20** - Histograma das Cinzas P.E.

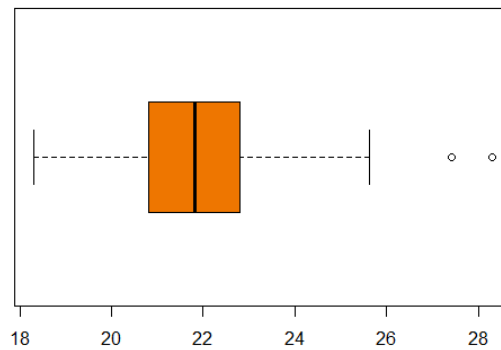
## G - *Boxplot* e regressões das retas sem outliers.

### ➤ Produtor B (P. B.)

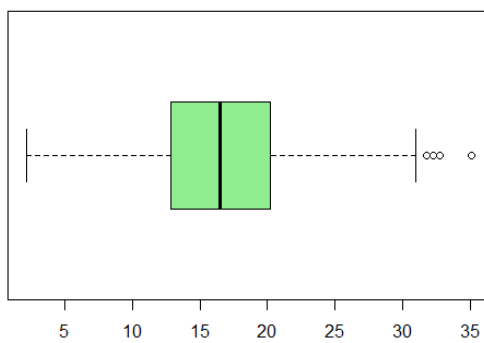
- *Boxplot*



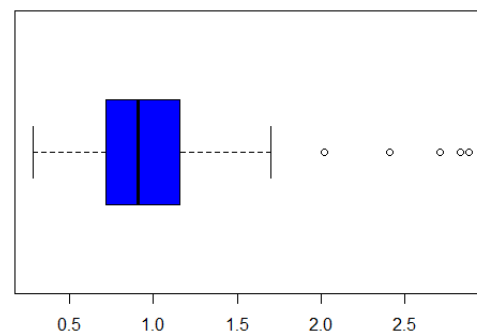
**Figura G. 1** - *Boxplot* do PCI t.q. P.B.



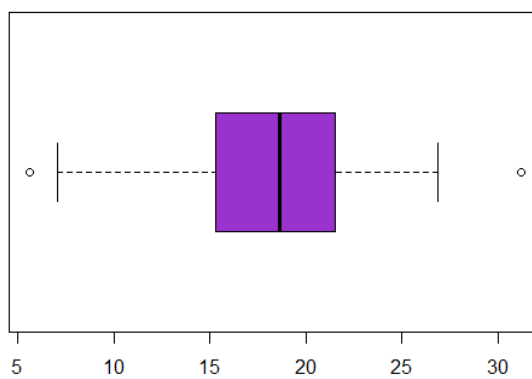
**Figura G. 2** - *Boxplot* do PCI b.s. P.B.



**Figura G. 3** - *Boxplot* da Humidade P.B.

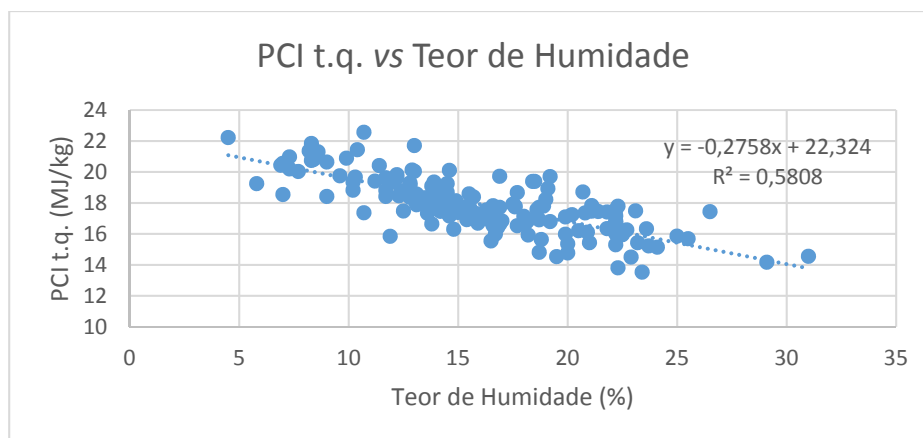


**Figura G. 4** - *Boxplot* do Cloro P.B.

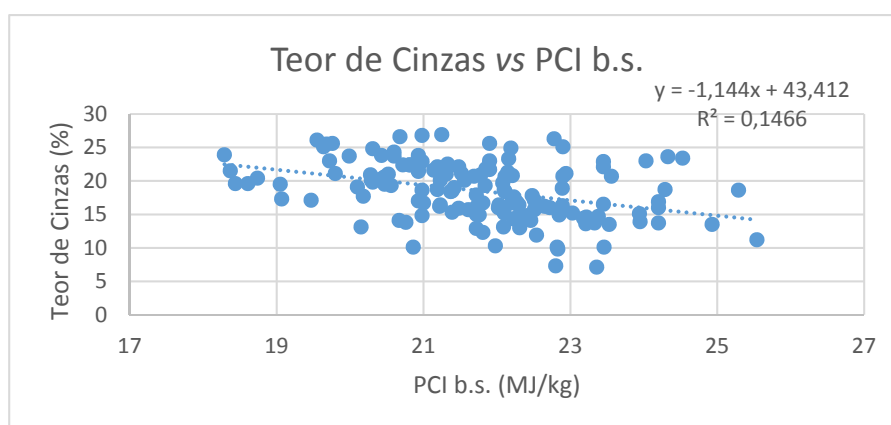


**Figura G. 5** - *Boxplot* das Cinzas P.B.

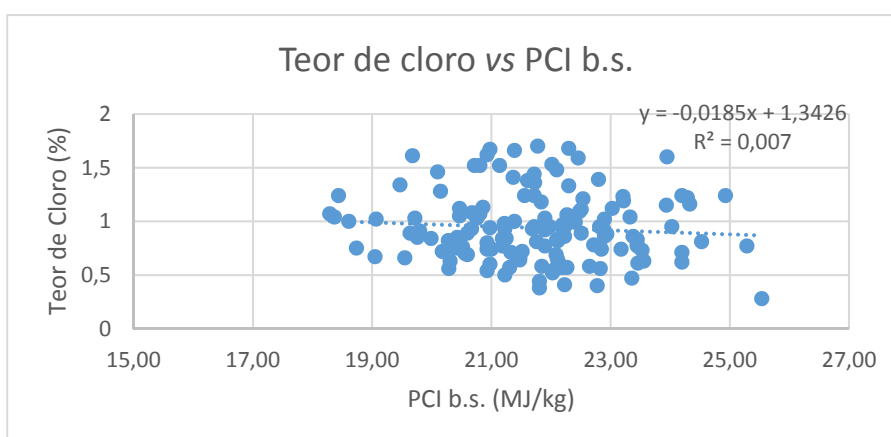
- Regressão das retas sem *outliers*.



**Figura G. 6** - Regressão linear do PCI t.q. vs teor de humidade sem *outliers*, Produtor B.



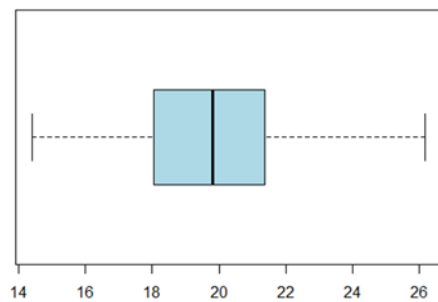
**Figura G. 7** - Regressão linear do teor de cinzas vs PCI b.s. sem *outliers*, Produtor B.



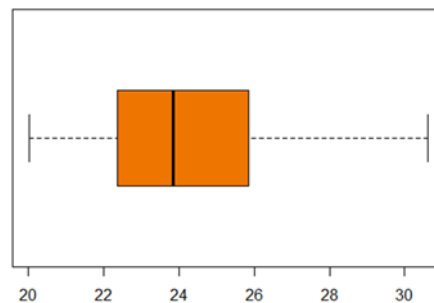
**Figura G. 8** - Regressão linear do teor de cloro vs PCI b.s. sem *outliers*, Produtor B.

➤ Produtor C (P. C.)

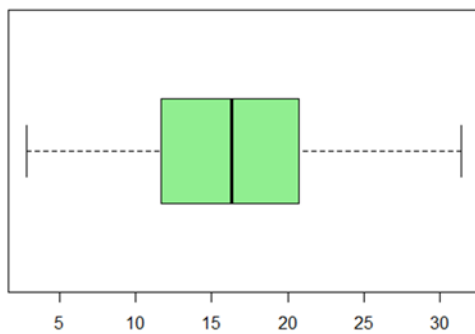
- *Boxplot*



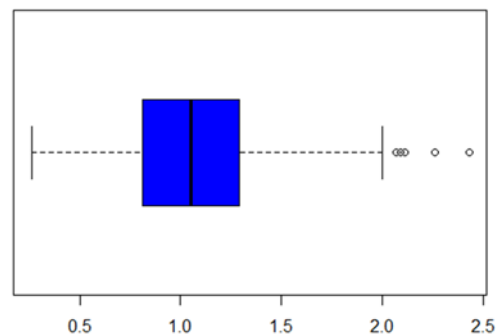
**Figura G. 9** - *Boxplot* do PCI t.q. P.C.



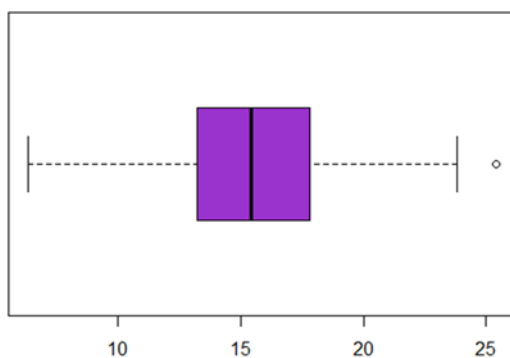
**Figura G. 10** - *Boxplot* do PCI b.s. P.C.



**Figura G. 11** - *Boxplot* da Humidade P.C.

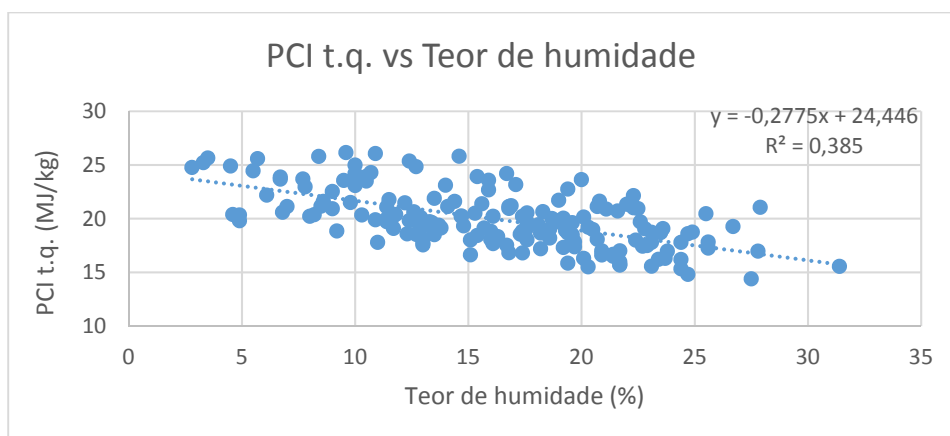


**Figura G. 12** - *Boxplot* do Cloro P.C.

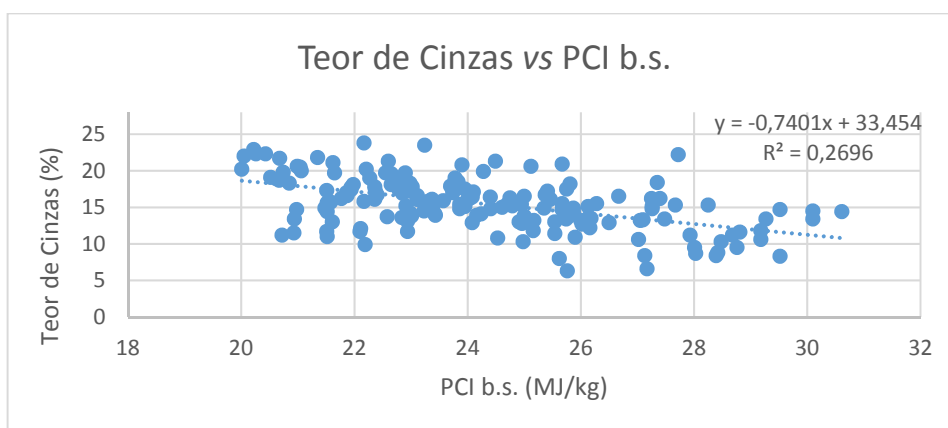


**Figura G. 13** - *Boxplot* das Cinzas P.C.

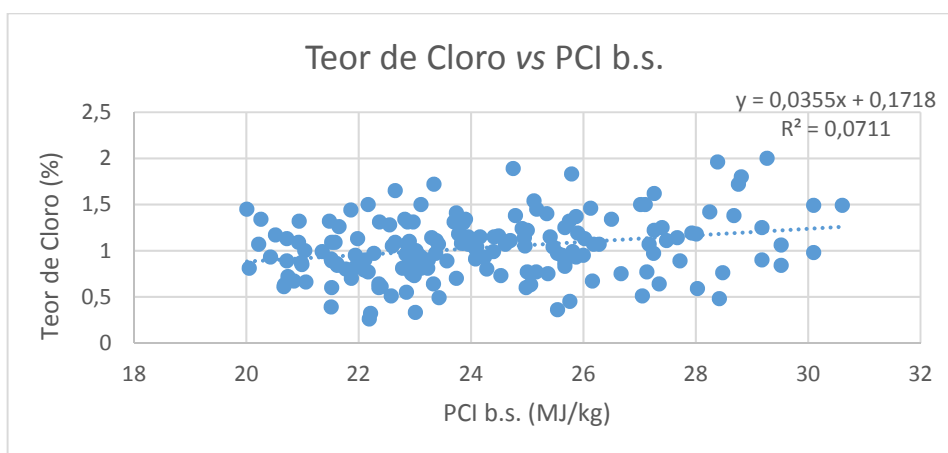
- **Regressão das retas sem outliers.**



**Figura G. 14** - Regressão linear do PCI t.q. vs teor de humidade sem outliers produtor C.



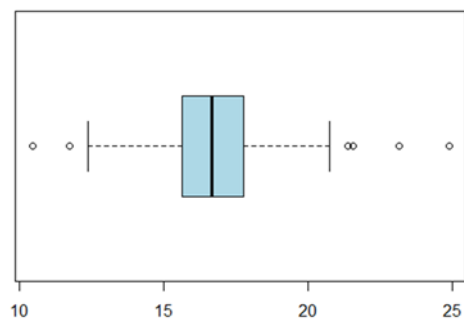
**Figura G. 15** - Regressão linear do teor de cinzas vs PCI b.s. sem outliers produtor C.



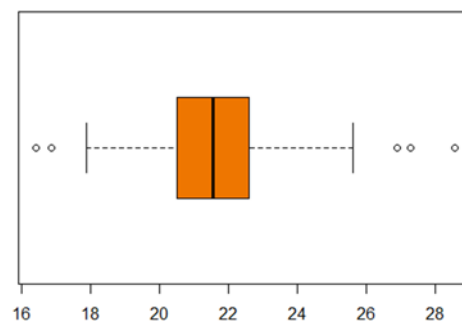
**Figura G. 16** - Regressão linear do teor de cloro vs PCI b.s. sem outliers produtor C.

➤ Produtor D (P. D.)

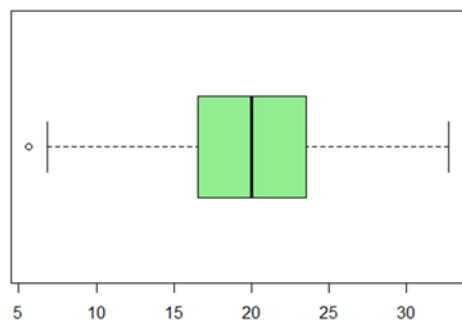
- *Boxplot*



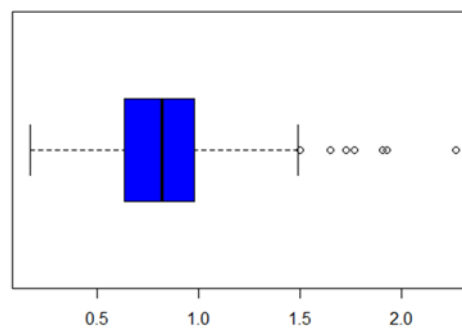
**Figura G. 17 - Boxplot do PCI t.q. P.D.**



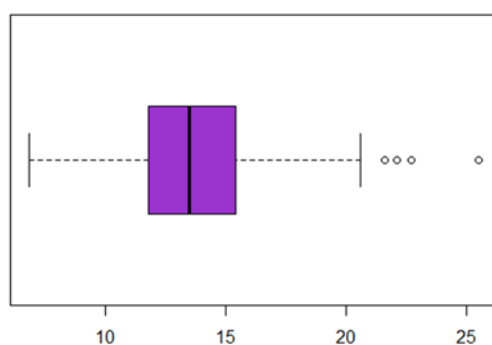
**Figura G. 18 - Boxplot do PCI b.s. P.D.**



**Figura G. 19 - Boxplot da Humidade P.D.**



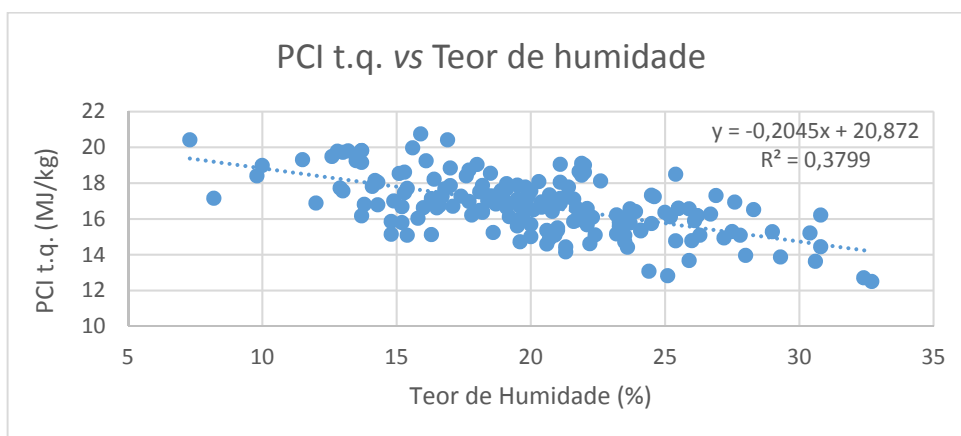
**Figura G. 20 - Boxplot do Cloro P.D.**



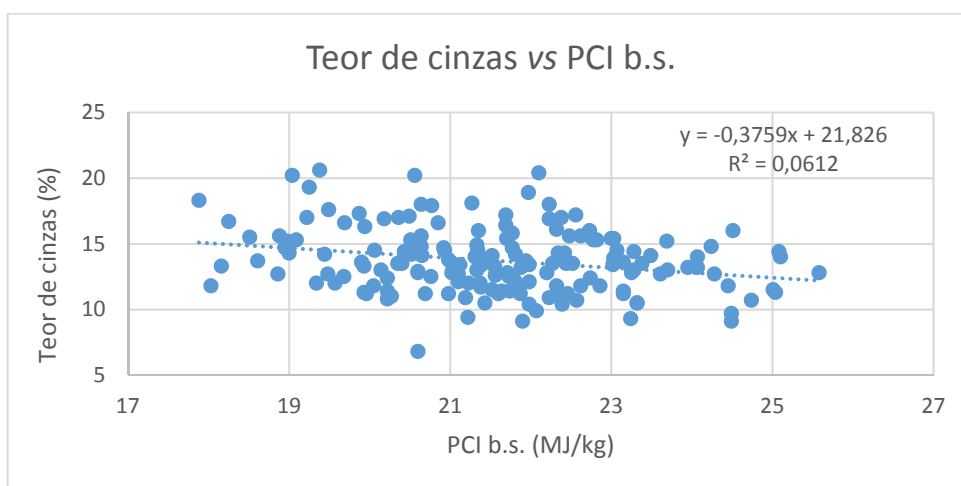
**Figura G. 21 - Boxplot das Cinzas P.D.**



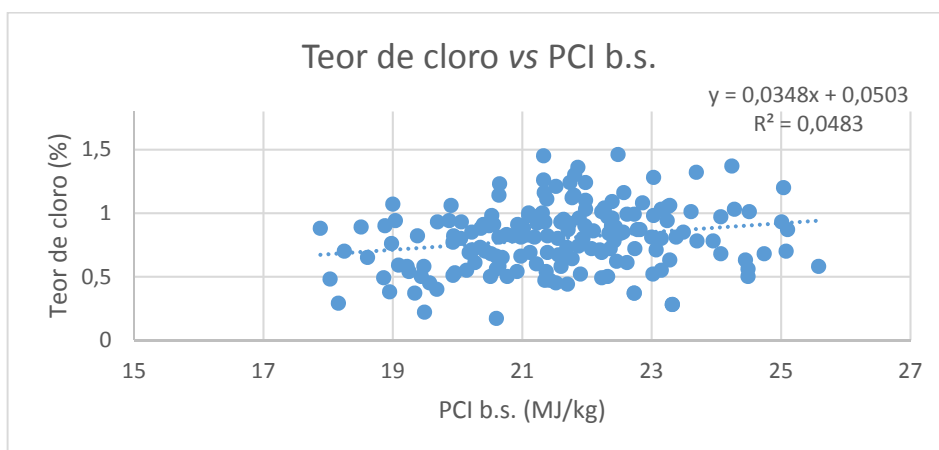
- **Regressão das retas sem outliers.**



**Figura G. 22** - Regressão linear do PCI t.q. vs teor de humidade sem outliers produtor D.



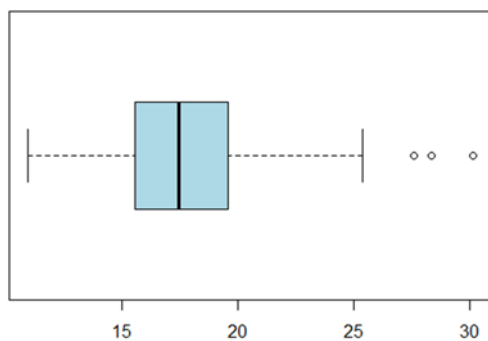
**Figura G. 23** - Regressão linear do teor de cinzas vs PCI b.s. sem outliers produtor D.



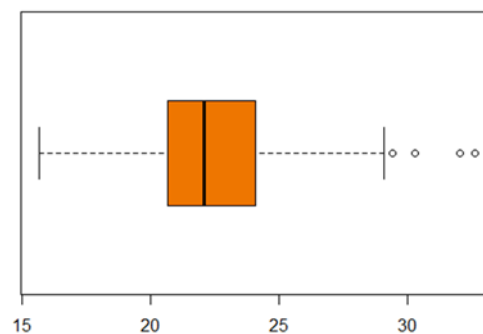
**Figura G. 24** - Regressão linear do teor de cloro vs PCI b.s. sem outliers produtor D.

➤ Produtor E (P. E.)

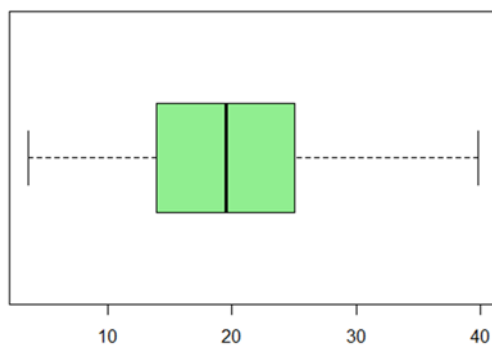
• *Boxplot*



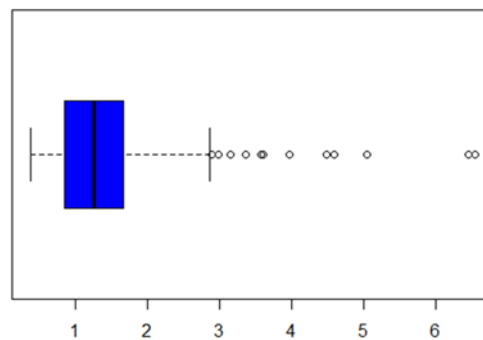
**Figura G. 25** - *Boxplot* do PCI t.q. P.E.



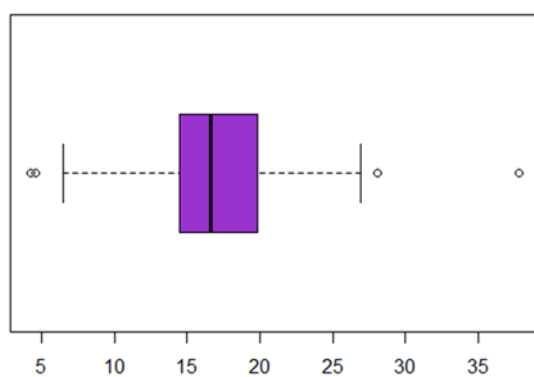
**Figura G. 26** - *Boxplot* do PCI b.s. P.E.



**Figura G. 27** - *Boxplot* da Humidade P.E.

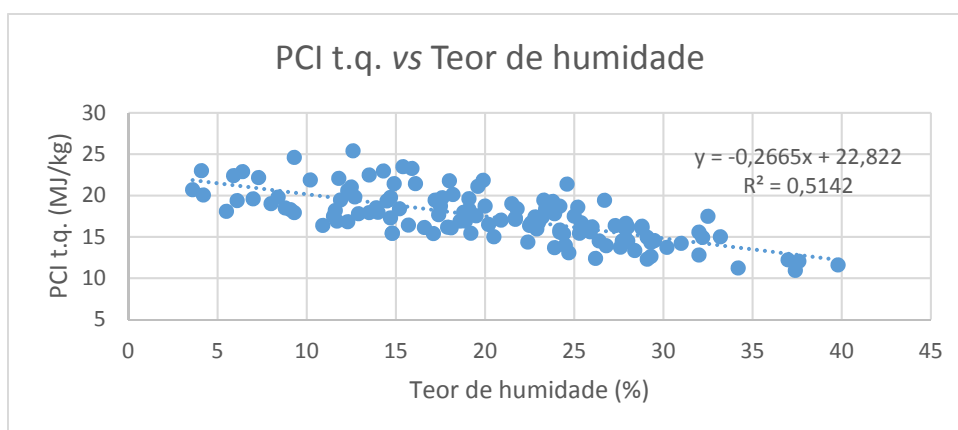


**Figura G. 28** - *Boxplot* do Cloro P.E.

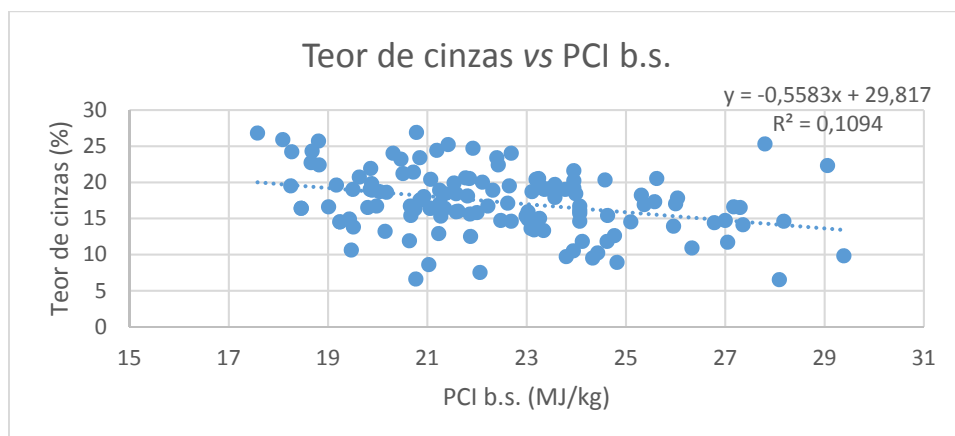


**Figura G. 29** - *Boxplot* das Cinzas P.E.

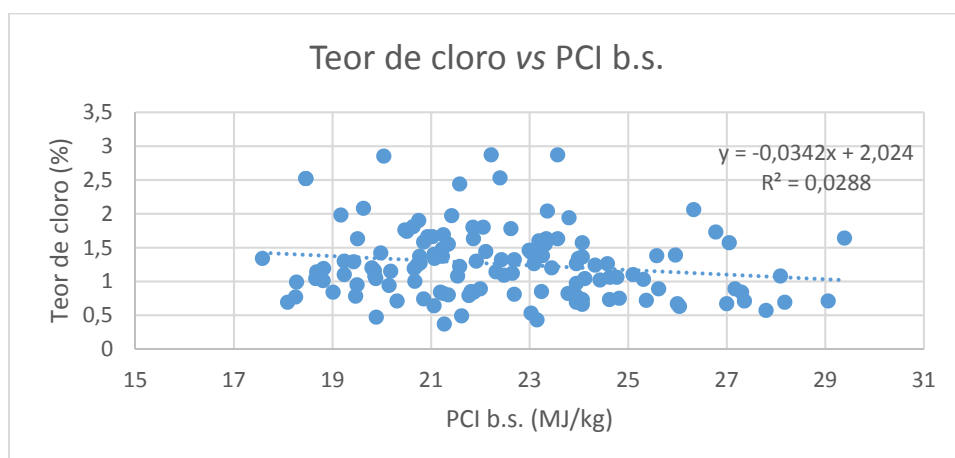
- **Regressão das retas sem outliers.**



**Figura G. 30** - Regressão linear do PCI t.q. vs teor de humidade sem outliers produtor E.



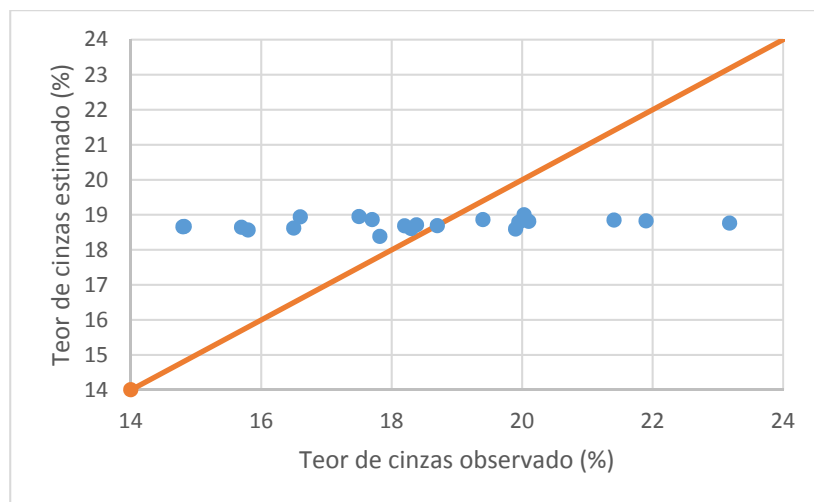
**Figura G. 31** - Regressão linear do teor de cinzas vs PCI b.s. sem outliers produtor E.



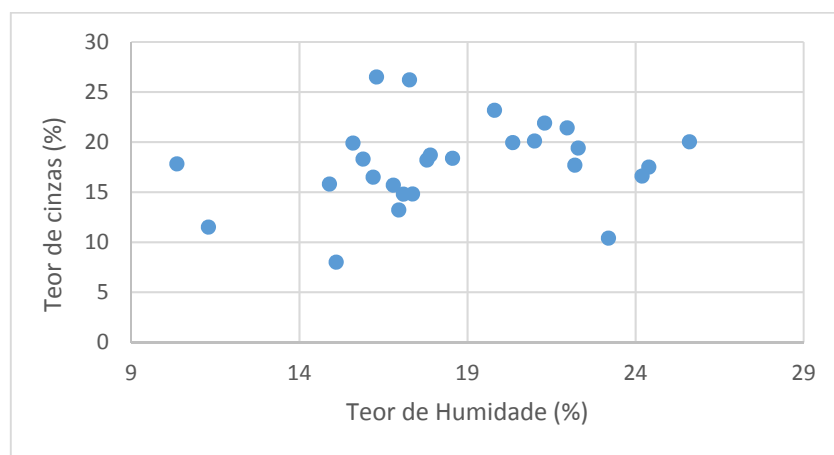
**Figura G. 32** - Regressão linear do teor de cloro vs PCI b.s. sem outliers produtor E.

## H – Teste das Validações.

- Produtor B

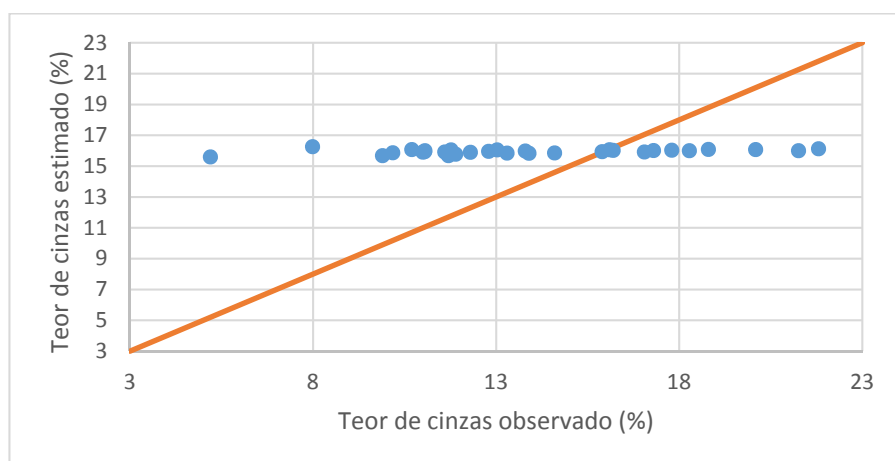


**Figura H.1** – Teor de cinzas estimado vs teor de cinzas observado – Produtor B.

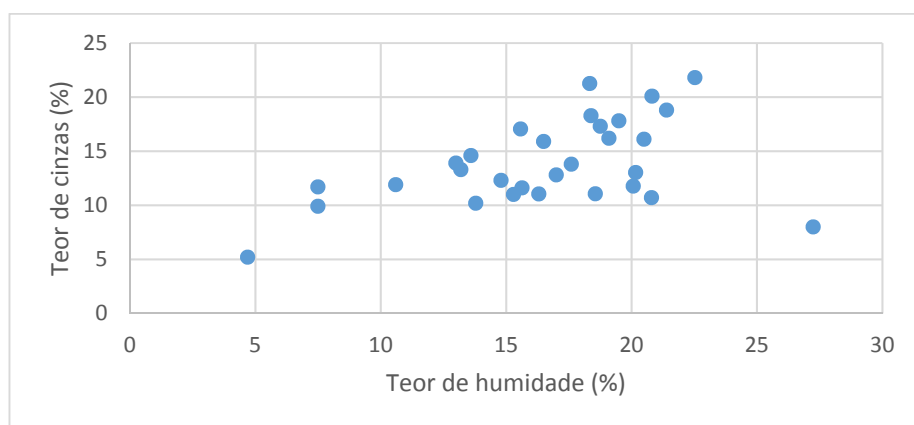


**Figura H. 2** – Teor de cinzas vs Teor de humidade – Produtor B.

- **Produtor C**

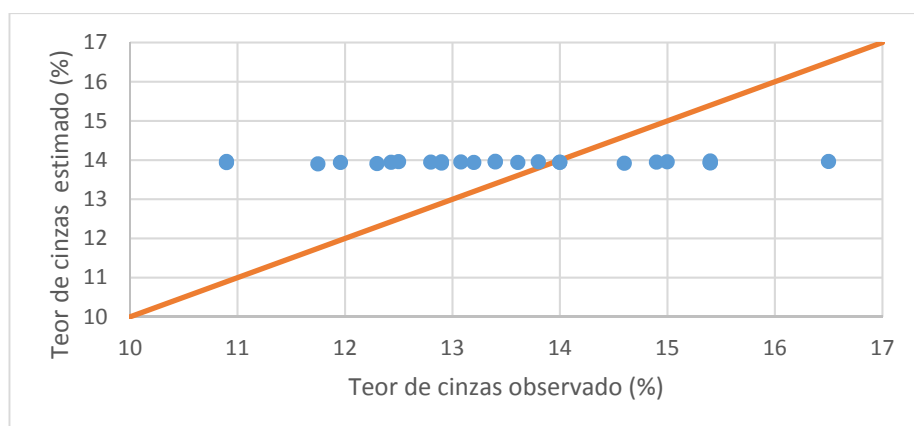


**Figura H. 333** - Teor de cinzas estimado vs teor de cinzas observado – Produtor C.

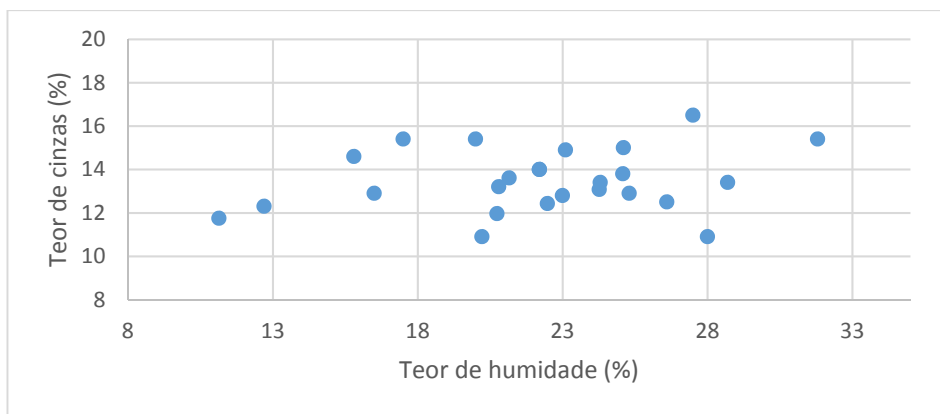


**Figura H. 4** - Teor de cinzas vs Teor de humidade – Produtor C.

- **Produtor D**

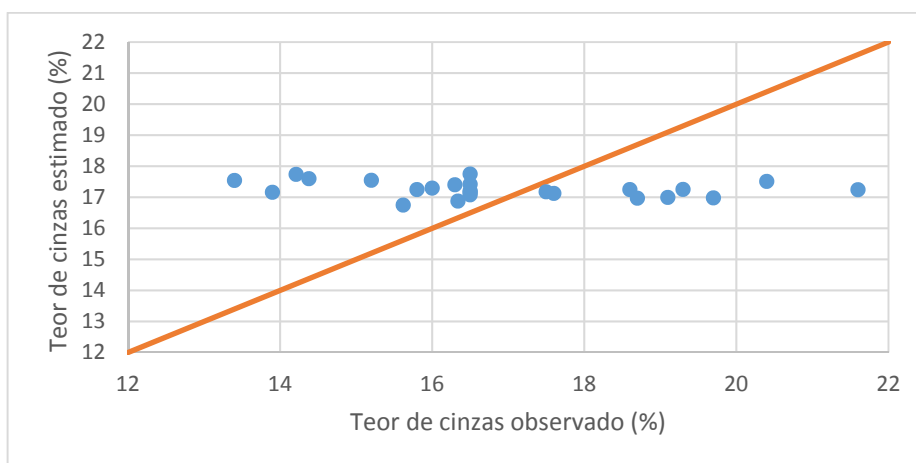


**Figura H. 5** - Teor de cinzas estimado vs teor de cinzas observado – Produtor D.

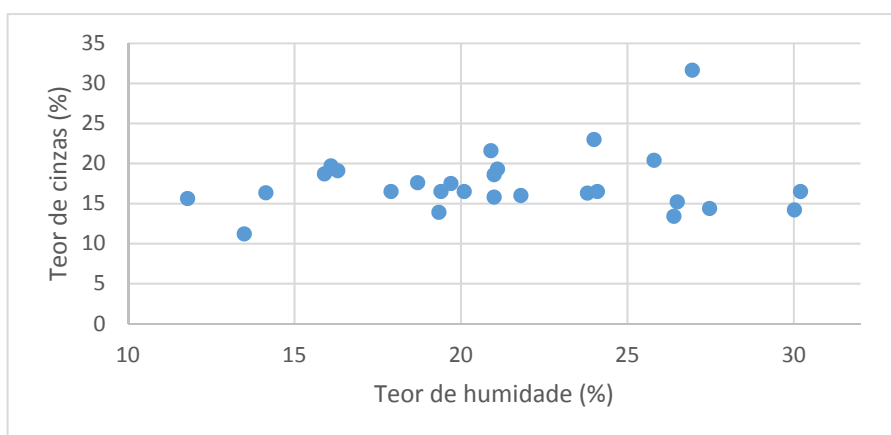


**Figura H. 6** - Teor de cinzas vs Teor de humidade – Produtor D.

- **Produtor E**



**Figura H. 7** - Teor de cinzas estimado vs teor de cinzas observado – Produtor E.



**Figura H. 8** - Teor de cinzas vs Teor de humidade – Produtor E.

**I - Regressões múltiplas entre o PCI t.q. com os teores de humidade e densidade de amostras recolhidas no Produtor A.**

- Amostragem da pilha

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  30.0624    2.2630   13.285 1.91e-15 ***
H05          -1.2443    0.3039   -4.095 0.000229 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 4.004 on 36 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.3177,    Adjusted R-squared:  0.2988
F-statistic: 16.77 on 1 and 36 DF,  p-value: 0.0002286

```

**Figura I. 1** - Regressão linear entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 0,5h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  30.8489    1.5247   20.233 < 2e-16 ***
H1           -0.9360    0.1388   -6.746 7.09e-08 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.222 on 36 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5583,    Adjusted R-squared:  0.5461
F-statistic: 45.51 on 1 and 36 DF,  p-value: 7.086e-08

```

**Figura I. 2** - Regressão linear entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 1h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  28.7247    1.1508   24.960 < 2e-16 ***
H2           -0.5914    0.0813   -7.274 1.44e-08 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.085 on 36 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5951,    Adjusted R-squared:  0.5838
F-statistic: 52.91 on 1 and 36 DF,  p-value: 1.44e-08

```

**Figura I. 3** - Regressão linear entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 2h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  28.56559    1.11124   25.706 < 2e-16 ***
H6           -0.55043    0.07423   -7.416 9.43e-09 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.049 on 36 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6044,    Adjusted R-squared:  0.5934
F-statistic: 54.99 on 1 and 36 DF,  p-value: 9.426e-09

```

**Figura I. 4** - Regressão linear entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 6h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   25.809      5.634    4.581 5.37e-05 ***
Densidade     -6.029      7.279   -0.828  0.413
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 4.803 on 36 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.0187,    Adjusted R-squared: -0.008558
F-statistic: 0.6861 on 1 and 36 DF,  p-value: 0.413

```

**Figura I. 5** - Regressão linear entre o PCI t.q. e a densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  28.6885    3.7473    7.656 6.72e-09 ***
H05           1.6130    0.5571    2.895 0.00657 **
H1           -1.7693    0.3172   -5.578 3.04e-06 ***
Densidade    -0.9693    4.5433   -0.213 0.83233
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.966 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6465,    Adjusted R-squared:  0.6153
F-statistic: 20.73 on 3 and 34 DF,  p-value: 8.144e-08

```

**Figura I. 6** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 1h e a densidade da pilha.



```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  27.3363    1.8256   14.974 < 2e-16 ***
H05           0.3913    0.3993    0.980  0.334
H2          -0.7014    0.1386   -5.059 1.34e-05 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.087 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6059,    Adjusted R-squared:  0.5834
F-statistic: 26.91 on 2 and 35 DF,  p-value: 8.375e-08

```

**Figura I. 7** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h e 2h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  28.7536    3.9533    7.273 2.02e-08 ***
H05           0.3951    0.4042    0.977  0.335
H2          -0.6983    0.1405   -4.968 1.89e-05 ***
Densidade   -1.9359    4.7737   -0.406  0.688
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.124 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6078,    Adjusted R-squared:  0.5732
F-statistic: 17.56 on 3 and 34 DF,  p-value: 4.636e-07

```

**Figura I. 8** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 2h e a densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  29.0118    1.7988   16.129 <2e-16 ***
H1          -0.1014    0.4838   -0.210  0.8351
H2          -0.5317    0.2961   -1.796  0.0811 .
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.127 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5956,    Adjusted R-squared:  0.5725
F-statistic: 25.77 on 2 and 35 DF,  p-value: 1.316e-07

```

**Figura I. 9** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h e 2h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  30.27665    3.92768   7.709 5.78e-09 ***
H1           -0.08796    0.49135  -0.179   0.859
H2           -0.53584    0.30003  -1.786   0.083 .
Densidade    -1.76309    4.85062  -0.363   0.718
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.166 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5972,    Adjusted R-squared:  0.5616
F-statistic: 16.8 on 3 and 34 DF,  p-value: 7.248e-07

```

**Figura I. 10** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h, 2h e a densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  27.7121    1.7987   15.407 < 2e-16 ***
H05           0.2251    0.3709   0.607   0.548
H6           -0.6065    0.1190  -5.098 1.19e-05 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.077 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6085,    Adjusted R-squared:  0.5861
F-statistic: 27.2 on 2 and 35 DF,  p-value: 7.468e-08

```

**Figura I. 11** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h e 6h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  29.2806    3.9193   7.471 1.14e-08 ***
H05           0.2313    0.3755   0.616   0.542
H6           -0.6040    0.1205  -5.014 1.65e-05 ***
Densidade    -2.1477    4.7532  -0.452   0.654
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.112 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6108,    Adjusted R-squared:  0.5765
F-statistic: 17.79 on 3 and 34 DF,  p-value: 4.075e-07

```

**Figura I. 12** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 6h e a densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  29.0742    1.6950  17.153  <2e-16 ***
H1           -0.1601    0.3991   -0.401   0.6908
H6           -0.4651    0.2256   -2.062   0.0467 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.086 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6062,    Adjusted R-squared:  0.5837
F-statistic: 26.94 on 2 and 35 DF,  p-value: 8.278e-08

```

**Figura I. 13** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h e 6h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  30.4262    3.8376   7.928  3.1e-09 ***
H1           -0.1457    0.4057   -0.359   0.7217
H6           -0.4692    0.2286   -2.053   0.0479 *
Densidade    -1.8853    4.7868   -0.394   0.6961
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.124 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.608,    Adjusted R-squared:  0.5734
F-statistic: 17.58 on 3 and 34 DF,  p-value: 4.605e-07

```

**Figura I. 14** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h, 6h e a densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  28.4793    1.1821  24.091  <2e-16 ***
H2           0.2046    0.8529   0.240   0.812
H6          -0.7386    0.7878   -0.938   0.355
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.09 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.605,    Adjusted R-squared:  0.5824
F-statistic: 26.8 on 2 and 35 DF,  p-value: 8.715e-08

```

**Figura I. 15** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 2h e 6h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  30.0566    3.7168   8.087 1.99e-09 ***
H2           0.2360    0.8656   0.273  0.787
H6          -0.7633    0.7988  -0.956  0.346
Densidade   -2.1454    4.7869  -0.448  0.657
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.126 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6073,    Adjusted R-squared:  0.5727
F-statistic: 17.53 on 3 and 34 DF,  p-value: 4.73e-07

```

**Figura I. 16** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 2h, 6h e a densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  27.8765    1.7333  16.083 <2e-16 ***
H05          1.4386    0.7191   2.001  0.0535 .
H1          -1.4998    0.7715  -1.944  0.0602 .
H6          -0.1096    0.2801  -0.391  0.6979
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.961 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6476,    Adjusted R-squared:  0.6166
F-statistic: 20.83 on 3 and 34 DF,  p-value: 7.724e-08

```

**Figura I. 17** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 1h e 6h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  28.7030    3.7944   7.565 1.06e-08 ***
H05          1.4236    0.7318   1.945  0.0603 .
H1          -1.4771    0.7878  -1.875  0.0697 .
H6          -0.1158    0.2851  -0.406  0.6872
Densidade   -1.1350    4.6182  -0.246  0.8074
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.003 on 33 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6483,    Adjusted R-squared:  0.6057
F-statistic: 15.21 on 4 and 33 DF,  p-value: 3.803e-07

```

**Figura I. 18** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 1h, 6h e densidade da pilha.

```

Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 28.65261    3.80832   7.524 1.19e-08 ***
H05          1.54056    0.71519   2.154  0.0386 *
H1          -1.63790    0.85780  -1.909  0.0649 .
H2          -0.05964    0.36081  -0.165  0.8697
Densidade   -1.02665    4.62277  -0.222  0.8256
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.009 on 33 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6468,    Adjusted R-squared:  0.604
F-statistic: 15.11 on 4 and 33 DF,  p-value: 4.065e-07

```

**Figura I. 19** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 1h, 2h e densidade da pilha.

```

Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 27.6149    1.9285  14.319 5.83e-16 ***
H05          0.2694    0.4721   0.571  0.572
H2          -0.1679    1.0807  -0.155  0.877
H6          -0.4632    0.9304  -0.498  0.622
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.12 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6088,    Adjusted R-squared:  0.5742
F-statistic: 17.63 on 3 and 34 DF,  p-value: 4.451e-07

```

**Figura I. 20** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 2h e 6h da pilha.

```

Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 29.5757    1.8494  15.992 <2e-16 ***
H1          -0.4285    0.5536  -0.774  0.444
H2          0.8331    1.1812   0.705  0.485
H6          -1.0880    0.9120  -1.193  0.241
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.108 on 34 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6118,    Adjusted R-squared:  0.5776
F-statistic: 17.86 on 3 and 34 DF,  p-value: 3.898e-07

```

**Figura I. 21** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h, 2h e 6h da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   32.411      5.030   6.444 2.02e-07 ***
H05           -1.226      0.309  -3.967 0.000344 ***
Densidade     -3.236      6.172  -0.524 0.603330
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 4.045 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.3231,    Adjusted R-squared:  0.2844
F-statistic: 8.351 on 2 and 35 DF,  p-value: 0.001083

```

**Figura I. 22** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 0,5h e densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   31.8910      3.9400   8.094 1.57e-09 ***
H1            -0.9303      0.1420  -6.553 1.45e-07 ***
Densidade     -1.4365      4.9965  -0.288  0.775
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.264 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5594,    Adjusted R-squared:  0.5342
F-statistic: 22.22 on 2 and 35 DF,  p-value: 5.905e-07

```

**Figura I. 23** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 1h e densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  30.07613      3.71217   8.102 1.53e-09 ***
H2           -0.58740      0.08292  -7.084 2.98e-08 ***
Densidade    -1.82863      4.76943  -0.383  0.704
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.122 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5968,    Adjusted R-squared:  0.5737
F-statistic: 25.9 on 2 and 35 DF,  p-value: 1.25e-07

```

**Figura I. 24** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 2h e densidade da pilha.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  30.0779    3.6665   8.203 1.15e-09 ***
H6           -0.5466    0.0756  -7.230 1.93e-08 ***
Densidade    -2.0399    4.7077  -0.433  0.667
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.084 on 35 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6065,    Adjusted R-squared:  0.584
F-statistic: 26.97 on 2 and 35 DF,  p-value: 8.167e-08

```

**Figura I. 25** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 6h e densidade da pilha.

- Amostragem do camião

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  31.1490    6.8866   4.523 0.00194 **
H05          -1.3391    0.9173  -1.460 0.18246
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.781 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.2104,    Adjusted R-squared:  0.1116
F-statistic: 2.131 on 1 and 8 DF,  p-value: 0.1825

```

**Figura I. 26** - Regressão linear entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 0,5h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  30.7933    3.3765   9.120 1.68e-05 ***
H1           -0.9165    0.3151  -2.909  0.0196 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.182 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5141,    Adjusted R-squared:  0.4533
F-statistic: 8.463 on 1 and 8 DF,  p-value: 0.01962

```

**Figura I. 27** - Regressão linear entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 1h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  27.6433    2.1249   13.009 1.16e-06 ***
H2           -0.5124    0.1602   -3.199  0.0126 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.073 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5612,    Adjusted R-squared:  0.5064
F-statistic: 10.23 on 1 and 8 DF,  p-value: 0.01264

```

**Figura I. 28** - Regressão linear entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 2h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  27.9213    2.0119   13.878 7.03e-07 ***
H6           -0.5186    0.1472   -3.523  0.00781 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.96 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6081,    Adjusted R-squared:  0.5591
F-statistic: 12.41 on 1 and 8 DF,  p-value: 0.007811

```

**Figura I. 29** - Regressão linear entre o PCI t.q. e o teor de humidade de 6h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  27.661     8.736    3.166  0.0133 *
Densidade   -9.661    12.941   -0.747  0.4767
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 3.026 on 8 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.06513,    Adjusted R-squared: -0.05173
F-statistic: 0.5573 on 1 and 8 DF,  p-value: 0.4767

```

**Figura I. 30** - Regressão linear entre o PCI t.q. e a densidade do camião.



```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  23.9450     5.6835   4.213  0.00397 **
H05           1.9854     1.3685   1.451  0.19015
H1           -1.6729     0.5992  -2.792  0.02684 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.045 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6264,    Adjusted R-squared:  0.5196
F-statistic: 5.868 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.03188

```

**Figura I. 31** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h e 1h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  36.8213     11.7071   3.145  0.0199 *
H05           0.9697     1.5503   0.625  0.5547
H1           -1.3736     0.6251  -2.197  0.0704 .
Densidade    -12.5976    10.1248  -1.244  0.2598
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.97 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.703,    Adjusted R-squared:  0.5545
F-statistic: 4.734 on 3 and 6 DF,  p-value: 0.05049

```

**Figura I. 32** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 1h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  23.0740     6.1027   3.781  0.00688 **
H05           0.8861     1.1058   0.801  0.44929
H2           -0.6731     0.2590  -2.599  0.03550 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.121 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5981,    Adjusted R-squared:  0.4832
F-statistic: 5.208 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.04116

```

**Figura I. 33** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h e 2h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  34.61611   14.08340   2.458  0.0493 *
H05           0.06888    1.43379    0.048  0.9632
H2          -0.53450    0.30308   -1.764  0.1283
Densidade   -10.74019   11.77691   -0.912  0.3969
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.147 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.647,    Adjusted R-squared:  0.4705
F-statistic: 3.666 on 3 and 6 DF,  p-value: 0.08242

```

**Figura I. 34** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 2h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  26.0726    6.1925   4.210  0.00398 **
H1           0.4030    1.4791    0.272  0.79315
H2          -0.7229    0.7914   -0.914  0.39135
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.205 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.5658,    Adjusted R-squared:  0.4418
F-statistic: 4.561 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.05393

```

**Figura I. 35** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h e 2h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  48.6094    15.3161   3.174  0.0192 *
H1          -1.8888    1.9750   -0.956  0.3758
H2           0.4567    1.0353    0.441  0.6746
Densidade   -19.9377   12.6050   -1.582  0.1648
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.001 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6936,    Adjusted R-squared:  0.5404
F-statistic: 4.527 on 3 and 6 DF,  p-value: 0.05519

```

**Figura I. 36** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h, 2h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  22.5678    5.6030   4.028  0.00501 **
H05           1.0377    1.0141   1.023  0.34022
H6          -0.7012    0.2310  -3.035  0.01897 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.954 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6591,    Adjusted R-squared:  0.5617
F-statistic: 6.766 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.02314

```

**Figura I. 37** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h e 6h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  32.2471    13.2964   2.425  0.0515 .
H05           0.3443    1.3491   0.255  0.8071
H6          -0.5851    0.2772  -2.111  0.0792 .
Densidade   -8.9790    11.1225  -0.807  0.4503
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.004 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6925,    Adjusted R-squared:  0.5387
F-statistic: 4.504 on 3 and 6 DF,  p-value: 0.05576

```

**Figura I. 38** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 6h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  22.9385    5.5875   4.105  0.00454 **
H1           1.2843    1.3424   0.957  0.37061
H6          -1.1716    0.6985  -1.677  0.13735
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.97 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6534,    Adjusted R-squared:  0.5544
F-statistic: 6.598 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.02452

```

**Figura I. 39** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h e 6h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  37.0661    17.7887   2.084  0.0823 .
H1           -0.2488     2.2857  -0.109  0.9169
H6           -0.4001     1.1645  -0.344  0.7429
Densidade   -12.0360    14.3532  -0.839  0.4338
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.013 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6897,    Adjusted R-squared:  0.5346
F-statistic: 4.446 on 3 and 6 DF,  p-value: 0.05718

```

**Figura I. 40** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h, 6h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  27.9849     0.8578  32.625 6.58e-09 ***
H2            7.6130     1.2513   6.084 0.000499 ***
H6           -7.9117     1.2168  -6.502 0.000333 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.8354 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9377,    Adjusted R-squared:  0.9199
F-statistic: 52.65 on 2 and 7 DF,  p-value: 6.046e-05

```

**Figura I. 41** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 2h e 6h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  32.091     2.232   14.377 7.09e-06 ***
H2            7.120     1.088   6.542 0.000610 ***
H6           -7.437     1.058  -7.031 0.000414 ***
Densidade    -6.049     3.109  -1.945 0.099701 .
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.7066 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9618,    Adjusted R-squared:  0.9427
F-statistic: 50.32 on 3 and 6 DF,  p-value: 0.0001204

```

**Figura I. 42** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 2h, 6h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  22.3441    6.2051   3.601  0.0114 *
H05           0.7515    2.1244   0.354  0.7356
H1            0.4383    2.7892   0.157  0.8803
H6           -0.8737    1.1257  -0.776  0.4672
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.106 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6605,    Adjusted R-squared:  0.4907
F-statistic:  3.89 on 3 and 6 DF,  p-value: 0.07385

```

**Figura I. 43** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 1h e 6h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  37.62189   19.09516   1.970  0.106
H05           1.04918    2.20395   0.476  0.654
H1           -1.58033    3.71763  -0.425  0.688
H6            0.09163    1.61974   0.057  0.957
Densidade   -13.21657   15.57715  -0.848  0.435
---
Residual standard error: 2.157 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.7032,    Adjusted R-squared:  0.4658
F-statistic:  2.962 on 4 and 5 DF,  p-value: 0.1324

```

**Figura I. 44** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 1h, 6h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  46.237    15.351   3.012  0.0297 *
H05           1.981     1.885   1.051  0.3413
H1           -3.974     2.787  -1.426  0.2132
H2            1.187     1.239   0.958  0.3822
Densidade   -19.527    12.502  -1.562  0.1791
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.983 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.749,    Adjusted R-squared:  0.5483
F-statistic:  3.731 on 4 and 5 DF,  p-value: 0.09063

```

**Figura I. 45** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 1h, 2h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  23.9359    1.9051   12.564 1.56e-05 ***
H05           0.7845    0.3449    2.275 0.063259 .
H2            7.3891    0.9953    7.424 0.000307 ***
H6           -7.8322    0.9637   -8.127 0.000186 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.6612 on 6 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9665,    Adjusted R-squared:  0.9498
F-statistic: 57.76 on 3 and 6 DF,  p-value: 8.098e-05

```

**Figura I. 46** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h, 2h e 6h do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  50.6096    12.2919    4.117 0.00447 **
H05          -2.0461    0.8964   -2.283 0.05642 .
Densidade   -21.1568    11.6231   -1.820 0.11153
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 2.45 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.464,    Adjusted R-squared:  0.3109
F-statistic:  3.03 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.1127

```

**Figura I. 47** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 0,5h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  42.6472    6.7769    6.293 0.000407 ***
H1           -1.0274    0.2777   -3.699 0.007661 **
Densidade   -15.9323    8.2246   -1.937 0.093927 .
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.882 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6836,    Adjusted R-squared:  0.5933
F-statistic: 7.564 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.01781

```

**Figura I. 48** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 1h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  35.2125     6.1557   5.720  0.00072 ***
H2           -0.5223     0.1538  -3.396  0.01151 *
Densidade   -11.0938     8.5134  -1.303  0.23377
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.988 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6469,    Adjusted R-squared:  0.546
F-statistic: 6.411 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.02617

```

**Figura I. 49** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 2h e densidade do camião.

```

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  35.2515     5.7537   6.127  0.000478 ***
H6           -0.5258     0.1403  -3.749  0.007182 **
Densidade   -10.7863     7.9835  -1.351  0.218710
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 1.866 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.6891,    Adjusted R-squared:  0.6003
F-statistic: 7.759 on 2 and 7 DF,  p-value: 0.01675

```

**Figura I. 50** - Regressão múltipla entre o PCI t.q. e os teores de humidade de 6h e densidade do camião.